

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
6 octobre 2005 (06.10.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/092284 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **A61K 7/48**,  
7/02

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/050174

(22) Date de dépôt international : 18 mars 2005 (18.03.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0450556 19 mars 2004 (19.03.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CASSIN,  
Guillaume [FR/FR]; 31 ter, rue des Bouleaux, F-91140  
Villebon Sur Yvette (FR). VICIC, Marco [FR/FR]; 4, rue  
du Général Joubert, F-94360 Bry Sur Marne (FR).

(74) Mandataire : POULIN, Gérard; BREVALEX, 3, rue du  
Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,  
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR THE COSMETIC TREATMENT OF WRINKLED SKIN USING A COSMETIC COMPOSITION  
CONTAINING A TIGHTENING AGENT AND A DISPERSION OF SOLID PARTICLES OF A GRAFTED ACRYLIC POLY-  
MER

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT COSMETIQUE D'UNE PEAU RIDÉE METTANT EN ŒUVRE UNE COMPOSI-  
TION COSMETIQUE COMPRENANT UN AGENT TENSEUR ET UNE DISPERSION DE PARTICULES SOLIDES D'UN PO-  
LYMERE ACRYLIQUE GREFFE

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic method of reducing skin wrinkles. The inventive method includes a step con-  
sisting in applying a cosmetic composition, e.g. an anti-wrinkle composition, to the wrinkled skin, said composition comprising a  
physiologically-acceptable medium which is suitable for topical application to the face and which contains: between 0.1 and 20 wt.-  
% of at least one tightening agent, in relation to the total weight of the composition; and at least one dispersion in a liquid fatty phase  
of solid particles of a grafted ethylenic polymer. Said composition imparts a residual tightening effect on the keratinous material to  
which it is applied.

(57) Abrégé : La présente invention a trait à un procédé cosmétique pour atténuer les rides d'une peau ridée comprenant une étape  
consistant à appliquer sur ladite peau ridée une composition cosmétique, notamment antirides, comprenant dans un milieu physiolo-  
giquement acceptable adapté à une application topique sur la peau du visage : - de 0,1 à 20% en poids d'au moins un agent tenseur,  
par rapport au poids total de la composition; et - au moins une dispersion dans une phase grasse liquide de particules solides d'un  
polymère éthylénique greffé. Cette composition permet d'apporter aux matières kératiniques auxquelles elle est appliquée un effet  
tenseur rémanent.

WO 2005/092284 A1

**PROCEDE DE TRAITEMENT COSMETIQUE D'UNE PEAU RIDEE  
METTANT EN ŒUVRE UNE COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT  
UN AGENT TENSEUR ET UNE DISPERSION DE PARTICULES  
SOLIDES D'UN POLYMERE ACRYLIQUE GREFFE**

5

**DESCRIPTION**

**DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention a trait à un procédé cosmétique pour atténuer les rides d'une peau ridée  
10 mettant en œuvre une composition cosmétique, notamment une composition antirides, comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable adapté à une application topique sur la peau du visage, de 0,1% à 20% en poids d'un agent tenseur, par rapport au poids total de la  
15 composition et une dispersion d'un polymère éthylénique particulier apte à engendrer une rémanence de l'effet tenseur engendré par l'agent tenseur susmentionné.

La présente invention a trait à l'utilisation d'une dispersion d'un polymère  
20 éthylénique particulier pour améliorer la rémanence de l'effet tenseur procuré par un agent tenseur.

La présente invention a également trait à l'utilisation d'une dispersion d'un polymère éthylénique particulier dans une composition comprenant  
25 en tant qu'agent tenseur une dispersion colloïdale de particules inorganiques pour prévenir le blanchiment de la peau.

Le domaine général de l'invention est donc celui du vieillissement de la peau.

30 Au cours du vieillissement de la peau, il apparaît différents signes se traduisant notamment par

une modification de la structure et des fonctions cutanées. L'un de ces principaux signes est l'apparition de ridules et de rides profondes dont l'importance et le nombre croissent avec l'âge. Le  
5 microrelief de la peau devient moins régulier et présente un caractère anisotrope.

#### ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Il est courant de traiter ces signes de vieillissement par des compositions cosmétiques  
10 contenant des actifs susceptibles de lutter contre le vieillissement, tels que des  $\alpha$ -hydroxyacides, des  $\beta$ -hydroxyacides et des rétinoïdes. Ces actifs agissent notamment sur les rides en éliminant les cellules mortes de la peau et en accélérant le processus de  
15 renouvellement cellulaire. Cependant, ces actifs présentent l'inconvénient de n'être efficaces pour le traitement des rides qu'après un certain temps d'application, à savoir un temps pouvant aller de quelques jours à plusieurs semaines.

20 Or, les besoins actuels tendent de plus en plus vers l'obtention de compositions permettant d'obtenir un effet immédiat, conduisant rapidement à un lissage des rides et/ou ridules et à la disparition, même temporaire, des marques de fatigue. De telles  
25 compositions sont des compositions comprenant des agents tenseurs. On précise que, par « agent tenseur » on entend des composés susceptibles d'avoir un effet tenseur, c'est-à-dire pouvant tendre la peau et y faire diminuer voire disparaître de façon immédiate les rides  
30 et les ridules.

Ces agents tenseurs peuvent être notamment des polymères d'origine naturelle ou synthétique en dispersion aqueuse, capables de former un film provoquant la rétraction du *stratum corneum*, c'est-à-dire la couche cornée superficielle de l'épiderme. L'utilisation cosmétique ou dermatologique de tels systèmes polymériques pour atténuer les effets du vieillissement de la peau est décrite dans la demande de brevet FR-A-2,758,083 [1].

L'utilisation de ces systèmes polymériques tenseurs engendre cependant parfois une impression d'inconfort chez certains utilisateurs, notamment ceux présentant une peau fragile. En outre, l'effet tenseur qu'ils procurent ne dure pas très longtemps, dans la mesure où le film formé sur la peau a tendance à se fissurer sous l'effet des mimiques. Ces agents tenseurs forment en effet sur la peau un film relativement rigide et peu déformable.

La demanderesse a constaté de façon surprenante que l'utilisation d'une dispersion d'un polymère éthylénique particulier en association avec un agent tenseur dans une composition cosmétique permettait d'obtenir, après application topique sur une peau ridée, des films présentant un effet tenseur durable, lesdits films étant du point de vue mécanique plus déformables.

En outre, il est apparu à la Demanderesse que cette dispersion de polymères éthyléniques particuliers avaient de plus la propriété d'éviter le blanchiment de la peau consécutif à l'application sur



celle-ci de compositions comprenant comme agents tenseurs des dispersions colloïdales de particules inorganiques, en particulier de silice.

#### **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

5

Ainsi, l'invention concerne, selon un premier objet, un procédé cosmétique pour atténuer les rides d'une peau ridée comprenant une étape consistant à appliquer sur ladite peau une composition cosmétique, notamment une composition antirides, comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable adapté à une application topique sur la peau du visage:

- de 0,1 à 20% en poids d'au moins un agent tenseur, par rapport au poids total de la composition, et
- 15 - au moins une dispersion dans une phase grasse liquide de particules solides d'un polymère éthylénique greffé.

L'utilisation d'une dispersion telle que définie précédemment en association avec un agent tenseur permet de conférer à la composition dans laquelle elle est incluse un effet tenseur rémanent, c'est-à-dire un effet tenseur qui présente une certaine durabilité dans le temps, la dispersion assurant un rôle d'agent renforçateur du film tenseur. Des tests

25 visant à mettre en évidence cette propriété de rémanence d'une telle association sont exposés dans la partie expérimentale de cette description. On précise que cette rémanence est justifiée dans le cadre de cette invention par l'amélioration des propriétés

30 mécaniques du film tenseur.

Avant d'entrer plus en détail dans la description, nous proposons les définitions suivantes.

Par agent tenseur, on entend, généralement, selon l'invention, tout agent produisant à une concentration de 7% dans l'eau une rétraction du *stratum corneum* isolé, mesuré avec un extensomètre, de plus de 1%, et de préférence de plus de 1,5% à 30°C sous une humidité relative de 40%.

Le protocole de détermination de rétraction du *stratum corneum* est le suivant :

Le pouvoir tenseur des agents tenseurs décrits dans le présent document a été mesuré avec un extensomètre.

Le principe de la méthode consiste à mesurer la longueur d'une éprouvette de *stratum corneum* isolé à partir de peau humaine provenant d'une opération chirurgicale, avant et après traitement avec les compositions à tester.

Pour ce faire, l'éprouvette est placée entre les deux mâchoires de l'appareil dont l'une est fixe et l'autre mobile, dans une atmosphère à 30°C et à 40% d'humidité relative. On exerce une traction sur l'éprouvette, et on enregistre la courbe de la force (en grammes) en fonction de la longueur (en millimètres), la longueur zéro correspondant au contact entre les deux mors de l'appareil. On trace ensuite la tangente à la courbe dans sa région linéaire. L'intersection de cette tangente avec l'axe des abscisses correspond à la longueur apparente  $L_0$  de

l'éprouvette à force nulle. On détend ensuite l'éprouvette puis on applique sur le *stratum corneum* 2 mg/cm<sup>2</sup> de la composition à tester (solution à 7% de l'agent tenseur considéré). Après 15 minutes de séchage, les étapes ci-dessus sont à nouveau mises en œuvre pour déterminer la longueur L<sub>1</sub> de l'éprouvette après traitement. Le pourcentage de rétraction est défini par : % rétraction = 100 x (L<sub>1</sub>-L<sub>0</sub>)/L<sub>0</sub>. Pour caractériser un effet tenseur, ce pourcentage doit être négatif et l'effet tenseur est d'autant plus important que la valeur absolue du pourcentage de rétraction est élevée.

Ledit agent tenseur, dans le cadre de cette invention, peut notamment être choisi parmi :

- a) les polymères synthétiques;
  - b) les polymères d'origine naturelle ;
  - c) les silicates mixtes ;
  - d) les microparticules de cire ;
  - e) les particules colloïdales de charges inorganiques
- et les mélanges de ceux-ci.

a) Les polymères synthétiques.

Les polymères synthétiques utilisables en tant qu'agent tenseur peuvent être choisis parmi :

- les polymères et copolymères de polyuréthane ;
- les polymères et copolymères acryliques ;

- les polymères d'acide isophtalique sulfoné ;
- les polymères siliconés greffés ;
- les polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles comprenant des unités hydrosolubles ou hydrodispersibles et des unités à LCST ;
- les polymères éthyléniques séquencés linéaires filmogènes, non élastomères et non hydrosolubles présentant un module dynamique de conservation  $E'$  à 1Hz et à 22°C supérieur à 200 MPa ;
- une dispersion dans une phase grasse liquide de particules solides d'un polymère éthylénique greffé présentant une température de transition vitreuse supérieure à 40°C ;
- et les mélanges de ceux-ci.

Les copolymères de polyuréthane, les copolymères acryliques et les autres polymères synthétiques selon l'invention peuvent notamment être choisis parmi les polycondensats, les polymères hybrides et les réseaux de polymères interpénétrés (IPNs).

Par "réseau de polymères interpénétrés" (IPN) au sens de la présente invention, on entend un mélange de deux polymères enchevêtrés, obtenu par polymérisation et/ou réticulation simultanée de deux types de monomères, le mélange obtenu ayant une température de transition vitreuse unique.

Des exemples d'IPNs convenant à une mise en œuvre dans la présente invention, ainsi que leur procédé de préparation, sont décrits dans les brevets US-6,139,322 [2] et US-6,465,001 [3], par exemple.

5

De préférence, l'IPN selon l'invention comprend au moins un polymère polyacrylique et, plus préférentiellement, il comprend en outre au moins un polyuréthane ou un copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène.

10

Selon une forme d'exécution préférée, l'IPN selon l'invention comprend un polymère polyuréthane et un polymère polyacrylique. De tels IPNs sont notamment ceux de la série Hybridur qui sont disponibles dans le commerce auprès de la société AIR PRODUCTS.

15

Un IPN particulièrement préféré se trouve sous la forme d'une dispersion aqueuse de particules ayant une taille moyenne, en poids, comprise entre 90 et 110 nm et une taille moyenne, en nombre, d'environ 80 nm. Cet IPN a de préférence une température de transition vitreuse,  $T_g$ , qui va d'environ  $-60^{\circ}\text{C}$  à  $+100^{\circ}\text{C}$ . Un IPN de ce type est notamment commercialisé par la société AIR PRODUCTS sous la dénomination commerciale Hybridur X-01602. Un autre IPN convenant à une utilisation dans la présente invention est référencé Hybridur X18693-21.

20

25

30

D'autres IPNs convenant à une mise en œuvre dans la présente invention comprennent les IPNs

constitués du mélange d'un polyuréthane avec un copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène. Ces IPNs peuvent notamment être préparés comme décrit dans le brevet US-5,349,003 [4].

5 En variante, ils sont disponibles dans le commerce sous forme de dispersion colloïdale dans l'eau, dans un rapport du copolymère fluoré au polymère acrylique comprise entre 70:30 et 75:25, sous les dénominations commerciales KYNAR RC-10,147 et KYNAR RC-10,151 auprès  
10 de la société ATOFINA.

Des exemples de polymères siliconés greffés sont indiqués dans la demande EP-1 038 519 [5], qui est incorporée ici par référence.

15

Un polymère siliconé greffé pouvant être utilisé dans la cadre de cette invention comprend une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non siliconée, l'une des deux portions  
20 constituant la chaîne principale du polymère et l'autre étant greffée sur ladite chaîne principale.

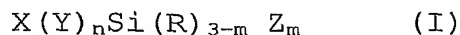
Dans une première variante où ledit polymère est un polymère à squelette organique non-  
25 siliconé greffé par au moins un monomère contenant un polysiloxane, il s'agit de préférence d'un copolymère greffé siliconé comprenant :

- a) au moins un monomère (A) lipophile à insaturation éthylénique, polymérisable par voie radicalaire ;
- 30 b) au moins un monomère (B) hydrophile polaire à insaturation éthylénique, copolymérisable avec le ou

les monomères du type (A) ; tel que (A) + (B) varie de 99,99% à 50% en poids ; et

c) de 0,01 à 50 % en poids d'au moins un macromère polysiloxane (C) de formule (I) suivante :

5



dans laquelle :

10 X désigne un groupe à insaturation éthylénique copolymérisable avec les monomères (A) et (B) ;

Y désigne un groupe de liaison divalent ;

R désigne un hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle ou alkylamino ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ou un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ;

15 Z désigne un motif polysiloxane ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins 50 ;

n est 0 ou 1 et m est un entier allant de 1 à 3 ; les pourcentages étant calculés par rapport au poids total des monomères (A), (B) et (C).

20

Le monomère (A) peut être choisi dans le groupe constitué par le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le 2-(N-méthylperflurooctane sulfonamido)-éthylacrylate, le 2-(N-butylperflurooctane sulfonamido)-éthylacrylate et leurs mélanges.

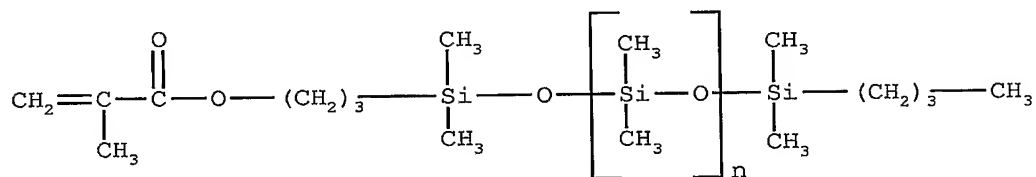
30

Le monomère (B) peut être choisi dans le groupe constitué par l'acide acrylique, le

N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, la vinylpyrrolidone et leurs mélanges.

5

Le macromonomère polysiloxane (C) a par exemple pour formule la formule (II) suivante :



10

(II)

avec n étant un nombre entier allant de 1 à 700.

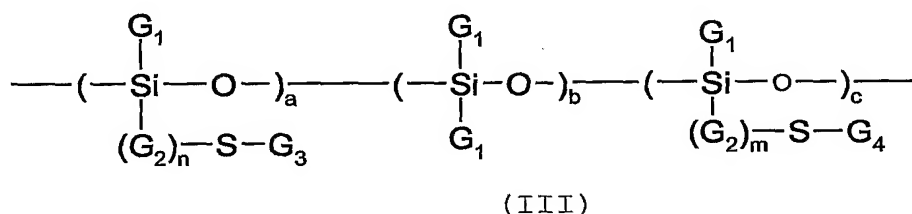
Dans une seconde variante préférée, ledit polymère est un polymère à squelette polysiloxanique greffé par au moins un monomère organique non-siliconé.

Ce polymère résulte avantageusement de la copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique (choisi par exemple parmi les acides (méth)acryliques et leurs sels) et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique (choisi par exemple parmi les esters d'acide(méth)acrylique d'alcanols) et d'autre part une silicone présentant dans sa chaîne au moins un groupement fonctionnel capable de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits



monomères non-siliconés en formant une liaison covalente.

Dans ce cas, ledit polymère siliconé  
5 comporte de préférence dans sa structure le motif de formule (III) suivant :



10

dans lequel les radicaux  $G_1$ , identiques ou différents, représentent un hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$  ou encore un radical phényle ; les radicaux  $G_2$ , identiques ou différents, représentent un groupe  
15 alkylène en  $C_1$ - $C_{10}$  ;  $G_3$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ;  $G_4$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère  
20 hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont, indépendamment l'un de l'autre, égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un  
25 des paramètres a et c soit différent de 0.

Plus préférentiellement encore, ledit motif de formule (III) présente au moins l'une, et de préférence l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$  ;
- $n$  est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1-C_3$  ;
- 5 -  $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l' (homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique ;
- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l' (homo)polymérisation d'au moins un monomère du type
- 10 (méth)acrylate d'alkyle en  $C_1-C_{10}$ .

Il peut ainsi s'agir d'un polydiméthylsiloxane sur lequel sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type

15 thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle.

Un exemple particulièrement préféré de

20 polymère siliconé greffé est le polysilicone-8 (connu sous l'abréviation CTFA) qui est un polydiméthylsiloxane sur lequel sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type

25 acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle. Un polymère de ce type est notamment disponible sous la dénomination commerciale VS 80 (à 10% dans l'eau) ou LO 21 (sous forme pulvérulente) auprès de la société 3M. Il s'agit d'un copolymère de

30 polydiméthylsiloxane à groupements propylthio,

d'acrylate de méthyle, de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique.

Les polymères synthétiques susmentionnés  
5 peuvent se présenter sous forme de latex.  
Comme latex approprié pouvant être utilisé selon  
l'invention en tant qu'agent tenseur, on peut citer  
notamment les dispersions de polyesters-polyuréthane  
et de polyéther-polyuréthane telles que celles  
10 commercialisées sous les dénominations « Avalure UR410  
et UR460 » par la société Noveon, et sous les  
dénominations « Neorez R974 », « Neorez R981 »,  
« Neorez R970 », ainsi que les dispersions de  
copolymère acrylique telles que celles commercialisées  
15 sous la dénomination « Neocryl XK-90 » par la société  
Avecia.

On pourra aussi utiliser selon l'invention  
des polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles  
comprenant des unités hydrosolubles ou  
20 hydrodispersibles et comprenant des unités à LSCT,  
lesdites unités à LCST présentant, en particulier, une  
température de démixtion dans l'eau de 5 à 40°C à une  
concentration massique de 1%. Ce type de polymère est  
plus amplement décrit dans la demande de brevet FR  
25 2 819 429 [6].

D'autres polymères synthétiques pouvant  
être utilisés en tant qu'agent tenseur dans le cadre de  
l'invention sont les polymères éthyléniques séquencés  
30 linéaires filmogènes non élastomères et non  
hydrosolubles présentant un module dynamique de

conservation  $E'$  à 1Hz et à 22°C supérieur à 200 MPa, tels que ceux décrits dans la demande FR 03 11346 [7].

Enfin, des agents tenseurs pouvant être  
5 utilisés dans le cadre de l'invention peuvent être une dispersion dans une phase grasse liquide de particules solides d'un polymère éthylénique greffé présentant une température de transition vitreuse supérieure à 40°C. Il est entendu que cette dispersion telle que définie  
10 dans le paragraphe ci-dessus diffère de celle incorporée dans la composition en vue de renforcer la rémanence de l'effet tenseur, cette dernière ayant, avantageusement, dans ce cas une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 40°C. On peut  
15 citer, à titre d'exemple, d'agent tenseur de ce type, une dispersion obtenue par polymérisation dans l'isododécane d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du macromonomère méthacrylate de polyéthylène/polybutylène (tel que le Kraton L-1253).

20

b) Les polymères d'origine naturelle.

Les polymères d'origine naturelle utilisables en tant qu'agent tenseur peuvent être  
25 choisis parmi :

- les protéines végétales et hydrolysats de protéines végétales ;
- les polysaccharides d'origine végétale sous forme de microgels, tels que l'amidon ;
- 30 - les latex d'origine végétale,
- et les mélanges de ceux-ci.

Des exemples de protéines végétales et hydrolysats de protéines végétales utilisables comme agents tenseurs selon l'invention sont constitués des protéines et hydrolysats de protéines de maïs, de  
5 seigle, de froment, de sarrasin, de sésame, d'épeautre, de pois, de fève, de lentille, de soja et de lupin.

Des polysaccharides convenant pour la formulation des compositions selon l'invention sont  
10 tous des polysaccharides d'origine naturelle, capables de former des gels thermoréversibles ou réticulés ainsi que des solutions. On entend par thermoréversible le fait que l'état gel de ces solutions de polymère est  
15 obtenu de façon réversible une fois la solution refroidie en dessous de la température de gélification caractéristique du polysaccharide utilisé.

Une première famille de polysaccharides d'origine naturelle qui peut être utilisée dans la  
20 présente invention est constituée par les carraghénanes et tout particulièrement le kappa-carraghénane et le iota-carraghénane. Ce sont des polysaccharides linéaires présents dans certaines algues rouges. Ils  
25 sont constitués de résidus  $\beta$ -1,3 et  $\alpha$ -1,4 galactoses en alternance, de nombreux résidus galactoses pouvant être sulfatés. Cette famille de polysaccharides est décrite dans le livre « Food Gels » édité par Peter HARRIS, Elsevier 1989, chap.3 [8]. Une autre famille de  
30 polysaccharides qui peut être utilisée est constituée par les Agars. Ce sont également des polymères extraits

d'algues rouges et ils sont constitués de résidus 1,4-L-galactose et 1,3-D-galactose en alternance. Cette famille de polysaccharides est également décrite dans le chapitre 1 du livre « Food Gels » [9] mentionné  
5 précédemment. Une troisième famille de polysaccharides est constituée par des polysaccharides d'origine bactérienne appelés gellanes. Ce sont des polysaccharides constitués d'une alternance de résidus glucose, acide glucoronique et rhamnose. Ces gellanes  
10 sont décrits en particulier au chapitre 6 du livre « Food Gels » [10] mentionné précédemment. Dans le cas des polysaccharides formant des gels de type réticulé, en particulier induits par ajout de sels, on citera les polysaccharides appartenant à la famille des alginates  
15 et des pectines.

On peut aussi citer les pullulanes et leurs dérivés, ainsi que les mélanges de polymères de charges opposés qui par le biais d'interactions  
20 électrostatiques forment des complexes.

Les polysaccharides tenseurs sont présents sous forme de microgels tel que décrit dans FR 2 829 025 [11].  
25

Une catégorie de polysaccharides utilisables selon l'invention particulièrement intéressante est constituée par l'amidon et ses dérivés.  
30

L'amidon est un produit naturel bien connu de l'homme du métier. Il consiste en un polymère ou un

mélange de polymères, linéaires ou branchés, constitués d'unités d' $\alpha$ -D-glucopyranosyle. L'amidon est décrit en particulier dans « KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 3<sup>ème</sup> édition, volume 21, p.492-507, Wiley Interscience, 1983 » [12].

L'amidon employé selon la présente invention peut être de toute origine : riz, maïs, pomme de terre, manioc, pois, froment, avoine, etc. Il peut être naturel ou éventuellement modifié par un traitement de type réticulation, acétylation, oxydation. Il peut être éventuellement greffé.

c) Les silicates mixtes.

Une autre classe d'agents tenseurs utilisables selon l'invention est constituée par les silicates mixtes. Par cette expression, on entend tous les silicates d'origine naturelle ou synthétique renfermant plusieurs types de cations choisis parmi les métaux alcalins (par exemple Na, Li, K) ou alcalino-terreux (par exemple Be, Mg, Ca) et les métaux de transition.

On utilise de préférence des phyllosilicates, à savoir des silicates ayant une structure dans laquelle les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  sont organisés en feuillets entre lesquels se trouvent enfermés les cations métalliques.

Une famille de silicates particulièrement préférée comme agents tenseurs est celle des laponites.

Les laponites sont des silicates de magnésium, de lithium et de sodium ayant une structure en couches semblable à celle des montmorillonites. La laponite est la forme synthétique du minéral naturel appelé  
5 "hectorite". On peut utiliser par exemple la laponite commercialisée sous la dénomination Laponite XLS ou Laponite XLG par la société ROCKWOOD.

d) Les microdispersions de cire.

10

Une autre classe encore d'agents tenseurs utilisables dans la présente invention est constituée par les microdispersions de particules de cire. Il s'agit de dispersions de particules ayant un diamètre  
15 généralement inférieur à 5  $\mu\text{m}$ , ou mieux, à 0,5  $\mu\text{m}$ , et constituées essentiellement d'une cire ou d'un mélange de cires choisies par exemple parmi les cires de Carnauba, de Candelila ou d'Alfa. Le point de fusion de la cire ou du mélange de cires est de préférence  
20 compris entre 50°C et 150°C.

e) Les particules colloïdales de charges inorganiques.

En variante encore, on peut utiliser comme  
25 agent tenseur selon l'invention des particules colloïdales de charges inorganiques. Par "particules colloïdales", on entend des particules colloïdales en dispersion dans un milieu aqueux, hydroalcoolique, alcoolique ayant un diamètre moyen en nombre compris  
30 entre 0,1 et 100 nm, de préférence entre 3 et 30 nm.



Ces particules se présentent sous la forme de dispersions aqueuses et n'ont aucune propriété épaississante dans l'eau, l'alcool, l'huile et tous autres solvants. A une concentration supérieure ou égale à 15% en poids dans l'eau, la viscosité des solutions ainsi obtenues est inférieure à 0,05 Pa.s pour un taux de cisaillement égale à  $10 \text{ s}^{-1}$ . Les mesures de viscosité sont réalisées à 25°C à l'aide d'un rhéomètre Rheostress RS150 de Haake en configuration cône-plan, les dimensions du cône de mesure étant : Diamètre :60 mm et angle :2°.

Des exemples de charges inorganiques comprennent : la silice, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, l'alumine, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, le sulfate de calcium, l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane. Une charge inorganique particulièrement préférée est la silice. Des particules colloïdales de silice sont notamment disponibles sous forme de dispersion aqueuse de silice colloïdale auprès de la société CATALYSTS & CHEMICALS sous les dénominations commerciales COSMO S-40 et COSMO S-50.

Un exemple particulier de particules colloïdales de charges minérales peut être les particules colloïdales composites silice-alumine. Par composite silice-alumine, on entend des particules de silice dans lesquelles les atomes d'aluminium ont été substitués en partie par des atomes de silice.

A un pH 7, les particules colloïdales composites silice-alumine selon l'invention ont un potentiel zêta inférieur à -20 mV et de préférence

inférieur à -25 mV. Les mesures sont réalisées à 25°C à l'aide d'un appareil DELSA 440SX de COULTER Scientific Instrument.

Comme particules colloïdales composites  
5 silice-alumine utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer par exemple celles commercialisées par la société Grace sous les noms de Ludox AM, Ludox HSA et Ludox TMA.

10 Quelle que soit la nature de l'agent tenseur présent dans la composition, celui-ci est présent dans la composition à une teneur allant de 0,1 à 20% en poids du poids total de la composition, de préférence de 1 à 10%.

15 Comme mentionné précédemment, la composition comprend une dispersion de particules solides, dans une phase grasse liquide, d'un polymère éthylénique greffé.

20 Pour constituer une telle dispersion de particules solides, les polymères résultent d'un choix judicieux de monomères constituant la chaîne principale (par exemple, constituée majoritairement de monomères acrylates ou méthacrylates d'alkyle court) et de  
25 macromonomères constituant les greffons (par exemple présents en une proportion représentant moins de 20% du poids du polymère).

Une telle dispersion en association avec un agent tenseur confère à la composition, dans laquelle  
30 elle est incorporée, un effet tenseur rémanent, grâce à sa capacité à renforcer le film tenseur tout en lui

apportant des propriétés de souplesse. Cette rémanence est quantifiée selon l'invention notamment par la mesure de l'amélioration des propriétés mécaniques du film tenseur (plus particulièrement par la mesure de l'amélioration de la résistance à la rupture), comme  
5 cela sera explicité dans le protocole figurant dans la partie expérimentale de cette description.

Cette dispersion est présente, avantageusement, dans la composition à une teneur  
10 allant, en matière active, de 0,01 à 20% du poids total de la composition, de préférence de 1 à 10%, ladite dispersion étant présente, de préférence, au plus en une quantité égale à celle de l'agent tenseur.

15 Selon un mode particulier de l'invention, le polymère éthylénique greffé formant une dispersion de particules solides dans une phase grasse liquide (et remplissant le rôle d'agent renforçateur de l'effet tenseur) comprend un squelette insoluble dans ladite  
20 phase grasse liquide, et une partie soluble dans ladite phase grasse liquide constituée de chaînes latérales liées de manière covalente audit squelette.

En particulier, le polymère éthylénique  
25 greffé peut être un polymère acrylique greffé.

Un tel polymère acrylique greffé peut être notamment susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans ladite phase grasse liquide:

- d'au moins un monomère acrylique, et éventuellement d'au moins un monomère additionnel vinylique non acrylique, pour former ledit squelette insoluble ; et
  - d'au moins un macromonomère comportant un groupe
- 5 terminal polymérisable pour former les chaînes latérales, ledit macromonomère ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 200 et la teneur en macromonomère polymérisé représentant de 0,05 à 20 % en poids du polymère.

10

La masse moléculaire moyenne en poids du polymère peut aller, selon l'invention, de 10 000 à 300 000, de préférence de 20 000 à 200 000, et mieux encore de 25 000 à 150 000.

15

Le choix des monomères constituant le squelette du polymère et des macromonomères, de même que la masse moléculaire moyenne en poids du polymère, des chaînes latérales ainsi que la proportion des

20 chaînes latérales pourra être fait en fonction de la phase grasse liquide choisie de manière à obtenir une dispersion de particules solides de polymères dans ladite phase, et de manière avantageuse une dispersion stable, ce choix pouvant être effectué par l'homme du

25 métier.

Par "dispersion stable", on entend une dispersion qui n'est pas susceptible de former de dépôt solide ou de déphasage liquide/solide notamment après

30 une centrifugation, par exemple, à 4000 tours/minute pendant 15 minutes.

Le polymère acrylique greffé peut être un polymère statistique.

5                   Ainsi, le polymère acrylique greffé comprend un squelette (ou chaîne principale) constitué par un enchaînement de motifs acryliques résultant de la polymérisation notamment d'un ou plusieurs monomères acryliques et des chaînes latérales (ou greffons) issus  
10 de la réaction des macromonomères, lesdites chaînes latérales étant liées de manière covalente à ladite chaîne principale.

Le squelette (ou chaîne principale) est insoluble dans la phase grasse liquide considérée alors  
15 que les chaînes latérales (ou greffons) sont solubles dans ladite phase.

Grâce aux caractéristiques susmentionnées, dans une phase liquide donnée, les polymères ont la capacité de se replier sur eux-mêmes, formant ainsi des  
20 particules de forme sensiblement sphérique, avec sur le pourtour de ces particules les chaînes latérales déployées, qui assurent la stabilité de ces particules. De telles particules résultant des caractéristiques du polymère greffé ont la particularité de ne pas  
25 s'agglomérer dans ladite phase et donc de s'autostabiliser et de former une dispersion de particules de polymère particulièrement stable.

En particulier, les polymères de l'invention peuvent former des particules nanométriques, de taille  
30 moyenne allant de 10 à 400 nm, de préférence de 20 à 200 nm dans la phase grasse liquide considérée.

Du fait de cette taille très faible, les particules de polymère greffé en dispersion sont particulièrement stables et donc peu susceptibles de former des agglomérats.

5 La dispersion de polymère greffé peut donc être une dispersion stable dans la phase considérée et ne forme pas de sédiments, lorsqu'elle est placée pendant une durée prolongée (par exemple 24 heures) à température ambiante (25 °C).

10 Les tailles de particules peuvent être mesurées par différentes techniques. On peut citer en particulier les techniques de diffusion de la lumière (dynamiques et statiques), les méthodes par compteur Coulter, les mesures par vitesse de sédimentation  
15 (reliée à la taille via la loi de Stokes) et la microscopie. Ces techniques permettent de mesurer un diamètre de particules et pour certaines d'entre elles une distribution granulométrique.

De préférence, les tailles et les  
20 distributions de tailles de particules des compositions selon l'invention, sont mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un granulomètre commercial de type MasterSizer 2000 de chez Malvern. Les données sont traitées sur la base de la théorie de diffusion de Mie.  
25 Cette théorie, exacte pour des particules isotropes, permet de déterminer dans le cas de particules non sphériques, un diamètre « effectif » de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., « Light Scattering by Small  
30 Particles », Chapitres 9 et 10, Wiley, New York, 1957 [13].

La composition est caractérisée par son diamètre « effectif » moyen en volume  $D[4,3]$ , défini de la manière suivante :

$$D[4,3] = \frac{\sum_i V_i \cdot d_i}{\sum_i V_i}$$

où  $V_i$  représente le volume des particules de diamètre effectif  $d_i$ . Ce paramètre est notamment décrit dans la documentation technique du granulomètre.

Les mesures sont réalisées à 25°C, sur une dispersion de particules diluée, obtenue à partir de la composition de la manière suivante :

- 1) dilution d'un facteur 100 avec de l'eau,
- 2) homogénéisation de la solution,
- 3) repos de la solution durant 18 heures,
- 4) récupération du surnageant homogène blanchâtre.

Le diamètre « effectif » est obtenu en prenant un indice de réfraction de 1,33 pour l'eau et un indice de réfraction moyen de 1,42 pour les particules.

20

Avantageusement, les monomères acryliques représentent de 50 à 100 % en poids, de préférence de 55 à 100 % en poids (notamment de 55 à 95 % en poids), préférentiellement de 60 à 100 % en poids (notamment de 60 à 90 % en poids) du mélange monomères acryliques + monomères vinyliques non acryliques éventuels.

De préférence, les monomères acryliques sont choisis parmi les monomères dont l'homopolymère est insoluble dans la phase grasse liquide considérée,

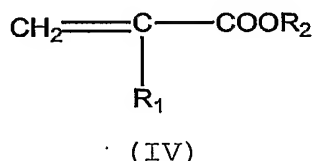
30

c'est-à-dire que l'homopolymère est sous forme solide (ou non dissous) à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids à température ambiante (20°C) dans ladite phase grasse liquide, ledit % étant exprimé par rapport au poids total du mélange constitué par l'homopolymère et la phase grasse liquide considérée.

Par "monomère acrylique", on entend dans la présente demande des monomères choisis parmi l'acide (méth)acrylique, les esters de l'acide (méth)acrylique (appelés également les (méth)acrylates), les amides de l'acide (méth)acrylique (appelés également les (méth)acrylamides).

Comme monomère acrylique susceptible d'être employé pour former le squelette insoluble du polymère, on peut citer, seul ou en mélange, les monomères suivants :

-(i) les (méth)acrylates de formule (IV) suivante :



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

- R<sub>2</sub> représente un groupe choisi parmi :

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S; et/ou pouvant

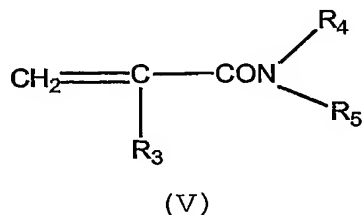


comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -  
OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec  
R' et R", identiques ou différents, étant choisis parmi  
les groupes alkyles linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;  
5 et/ou pouvant être substitué par au moins un groupe  
polyoxyalkylène, en particulier un groupe alkylène en  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, notamment un polyoxyéthylène et/ou un  
polyoxypropylène, ledit groupe polyoxyalkylène étant  
constitué par la répétition de 5 à 30 motifs  
10 oxyalkylène;

- un groupe alkyle cyclique comprenant de 3  
à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter  
un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S,  
et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants  
15 choisis parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br,  
I);

A titre d'exemples de R<sub>2</sub>, on peut citer le  
groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle,  
20 méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, méthoxy-polyoxyéthylène 30  
OE (OE signifiant oxyéthylène) , trifluoroéthyle, 2-  
hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle,  
diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

25 -(ii) les (méth)acrylamides de formule (V) suivante :



dans laquelle :

- R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
  - R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi - OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R", identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; ou
  - 10 - R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène et R<sub>5</sub> représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle.
- A titre d'exemples de groupes alkyles pouvant constituer R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, on peut citer les groupes n-butyle, t-butyle, n-propyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

- (iii) les monomères (méth)acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamidométhylpropanesulfonique ;

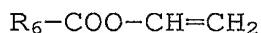
lesdits monomères pouvant être présents sous forme de sels.

25 Parmi ces monomères acryliques, on peut tout particulièrement citer les (méth)acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'isobutyle; les (méth)acrylates de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle; le méthacrylate de trifluoroéthyle; le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de

diéthylaminoéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle ; le diméthylaminopropylméthacrylamide;  
5 l'acide (méth)acrylique et leurs sels.

De préférence, les monomères acryliques sont choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate de méthoxyéthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acide  
10 (méth)acrylique, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, et leurs mélanges.

Parmi les monomères additionnels vinyliques non acryliques, on peut citer :  
15 -les esters vinyliques de formule (VI) suivante :



(VI)

dans laquelle  $R_6$  représente un groupe alkyle, linéaire  
20 ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone et/ou un groupe aromatique, par exemple de type benzénique, anthracénique, et naphtalénique ;  
- les monomères vinyliques non acryliques comprenant au  
25 moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tels que l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels  
30 de ceux-ci ;

- les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction amine tertiaire, tels que la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;
- et leurs mélanges.

5

Parmi les sels, on peut citer ceux obtenus par neutralisation des groupements acides à l'aide de base inorganiques telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde d'ammonium ou de  
10 bases organiques de type alcanolamines comme la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la 2-méthyl-2-amino-1-propanol.

On peut également citer les sels formés par neutralisation, le cas échéant, des motifs amine  
15 tertiaire, par exemple à l'aide d'un acide minéral ou organique. Parmi les acides minéraux, on peut citer l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'iodhydrique, l'acide phosphorique, l'acide borique. Parmi les acides organiques, on peut  
20 citer les acides comportant un ou plusieurs groupes carboxylique, sulfonique, ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs  
25 hétéroatomes choisis parmi O et N, par exemple sous la forme de groupes hydroxyles. On peut notamment citer l'acide acétique ou l'acide propionique, l'acide téréphtalique, ainsi que l'acide citrique et l'acide tartrique.

30

Le polymère greffé peut ne pas contenir de monomères vinyliques non acryliques additionnels tels que décrits précédemment. Dans ce mode de réalisation, le squelette insoluble du polymère greffé est formé  
5 uniquement de monomères acryliques tels que décrits précédemment.

Il est entendu que ces monomères acryliques non polymérisés peuvent être solubles dans le milieu  
10 considéré, mais le polymère formé par polymérisation de ces monomères est insoluble dans la phase grasse liquide considérée.

Selon l'invention, le polymère acrylique greffé comprend des chaînes latérales issues de la polymérisation de macromonomères ayant un groupe  
15 terminal polymérisable.

On entend par "macromonomère ayant un groupe terminal polymérisable" tout oligomère comportant sur une seule de ses extrémités un groupe  
20 terminal polymérisable apte à réagir lors de la réaction de polymérisation avec les monomères acryliques et éventuellement les monomères vinyliques non acryliques additionnels constituant le squelette. Le macromonomère permet de former les chaînes latérales  
25 du polymère acrylique greffé. Le groupe polymérisable du macromonomère peut être avantageusement un groupe à insaturation éthylénique susceptible de se polymériser par voie radicalaire avec les monomères constituant le squelette.

30 Les macromonomères comportent à une des extrémités de la chaîne un groupe terminal

polymérisable apte à réagir au cours de la polymérisation avec les monomères acryliques et éventuellement les monomères vinyliques additionnels, pour former les chaînes latérales du polymère greffé.

5 Ledit groupe terminal polymérisable peut être en particulier un groupe vinyle ou (méth)acrylate (ou (méth)acryloxy), et de préférence un groupe (méth)acrylate.

10 Les macromonomères sont choisis préférentiellement parmi les macromonomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) inférieure ou égale à 25°C, notamment allant de -100°C à 25°C, de préférence allant de -80°C à 0°C.

15 De préférence, le macromonomère est choisi parmi les macromonomères dont l'homopolymère est soluble dans la phase grasse liquide considérée, c'est-à-dire complètement dissous à une concentration supérieure ou égale à 5 % en poids et à température  
20 ambiante (20°C) dans ladite phase grasse liquide, ledit % étant exprimé par rapport au poids total du mélange constitué par l'homopolymère et de la phase grasse liquide considérée.

25 De préférence, le macromonomère polymérisé (constituant les chaînes latérales du polymère greffé) représente de 0,1 à 15 % en poids du poids total du polymère, préférentiellement de 0,2 à 10 % en poids, et plus préférentiellement de 0,3 à 8 % en poids.

30 Les macromonomères ont, généralement, une masse moléculaire moyenne en poids ( $M_w$ ) supérieure à

200, de préférence à 300, mieux, à 500 et, encore mieux, à 600. Ils ont, de préférence, une masse moléculaire moyenne en poids allant de 200 à 100 000, de préférence allant de 500 à 50 000, 5 préférentiellement allant de 800 à 20 000, plus préférentiellement allant de 800 à 10000, et encore plus préférentiellement allant de 800 à 6000.

Dans la présente demande, les masses 10 molaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) sont déterminées par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

15

Comme énoncé précédemment, les agents renforceurs de l'invention constituent une dispersion de particules solides d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide.

20

Cette phase grasse liquide est constituée principalement d'un ou plusieurs composés organiques liquides qui seront définis ci-après.

On entend par "composé organique liquide" 25 un composé non aqueux qui est à l'état liquide à la température ambiante (25 °C), c'est-à-dire qui s'écoule sous l'effet de son propre poids.

Parmi les composés organiques liquides 30 pouvant être présents dans la phase grasse liquide, on peut citer :

- les composés organiques liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à  $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$ , de préférence, inférieur ou égal à  $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ,
- 5 - les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à  $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$  ; et
- leurs mélanges.

10 Le paramètre de solubilité global  $\delta$  selon l'espace de solubilité de Hansen est défini dans l'article « Solubility parameter values » de Eric A.Grulke de l'ouvrage « Polymer Handbook », 3<sup>ème</sup> édition, Chapitre VII, p.519-559 [14] par la relation :

15 
$$\delta = (d_D^2 + d_P^2 + d_H^2)^{1/2}$$

dans laquelle

- $d_D$  caractérise les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires,
- 20 -  $d_P$  caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents, et
- $d_H$  caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.).

25 La définition des solvants dans l'espace de solubilité selon Hansen est décrite dans l'article de C.M.Hansen « The three dimensional solubility parameters » J.Paint Technol. 39, 105 (1967) [15].



Selon une première alternative, la phase grasse liquide peut être une phase grasse non siliconée.

On entend par "phase grasse liquide non siliconée" une phase grasse comprenant un ou plusieurs composés organiques liquides non siliconé(e)s choisis parmi :

- les composés liquides organiques non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)<sup>1/2</sup>, de préférence inférieur ou égal à 17 (MPa)<sup>1/2</sup> ;
  - les monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)<sup>1/2</sup> ; et
  - leurs mélanges,
- lesdits composés non siliconés étant présents majoritairement dans la phase grasse liquide, c'est-à-dire à au moins 50 % en poids, notamment de 50 à 100 % en poids, par exemple de 60 à 99 % en poids, ou encore de 65 à 95 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

Ladite phase grasse liquide non siliconée peut donc éventuellement comprendre des composés organiques liquides ou huiles siliconé(e)s, tels que ceux cités ci-après, qui peuvent être présents en une quantité inférieure à 50 % en poids, notamment allant de 0,1 à 40 % en poids, voire allant de 1 à 35 % en poids, ou encore allant de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la phase grasse liquide non siliconée ne

contient pas de composés organiques liquides ou huiles siliconé(e)s.

Les composés liquides non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur à 18 (MPa)<sup>1/2</sup>, de préférence inférieur ou égal à 17 (MPa)<sup>1/2</sup> peuvent être choisis parmi :

- les huiles naturelles ou synthétiques, carbonées, hydrocarbonées ou fluorées, éventuellement ramifiées, seules ou en mélange ;
- les alcanes linéaires, ramifiées et/ou cycliques, éventuellement volatils ;
- les esters et notamment les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone ;
- les éthers et notamment les éthers ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone ;
- les cétones et notamment les cétones ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone.

Parmi les huiles, on peut citer les huiles végétales formées par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides, telles que l'huile de tournesol, de sésame ou de colza.

On peut également citer les alcanes linéaires, ramifiés et/ou cycliques éventuellement volatils et notamment des huiles de paraffine, de vaseline, ou le polyisobutylène hydrogéné, l'isododécane, ou encore les 'ISOPARS', les isoparaffines volatiles.

Par monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à  $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$ , on entend des monoalcools liquides gras aliphatiques, saturés ou  
5 insaturés, ayant au moins 6 atomes de carbone, par exemple de 6 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution. Comme monoalcools selon l'invention, on peut citer l'alcool oléique, le décanol et l'alcool  
10 linoléique.

Dans une telle phase grasse liquide, les polymères formant dispersion peuvent selon un mode de réalisation de l'invention être des polymères acryliques greffés tels que définis précédemment.

15 De préférence, les macromonomères présents dans un tel polymère greffé sont avantageusement des macromonomères carbonés.

Par "macromonomère carboné" on entend un macromonomère non siliconé, et notamment un  
20 macromonomère oligomère obtenu par polymérisation de monomère(s) non siliconé(s) à insaturation éthylénique, et principalement par polymérisation de monomères acryliques et/ou vinyliques non acryliques.

Comme macromonomères carbonés, on peut en  
25 particulier citer :

-(i) les homopolymères et les copolymères (méth)acrylate d'alkyle linéaire ou ramifié en C8-C22, présentant un groupe terminal polymérisable choisi parmi les groupes vinyle ou (méth)acrylate parmi  
30 lesquels on peut citer en particulier : les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à

extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) ou de poly(méthacrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de stéaryle) ou de poly (méthacrylate de stéaryle) à extrémité mono(méth)acrylate.

De tels macromonomères sont notamment décrits dans les brevets EP 895467. [16] et EP 96459 [17] et dans l'article Gillman K.F., Polymer Letters, Vol 5, page 477-481 (1967) [18].

On peut en particulier citer les macromonomères à base de poly(acrylate d'éthyl-2-hexyle) ou de poly(acrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate.

-(ii) les polyoléfines ayant un groupe terminal à insaturation éthylénique, en particulier ayant un groupement terminal (méth)acrylate. Comme exemple de telles polyoléfines, on peut citer en particulier les macromonomères suivants, étant entendu qu'ils ont un groupe terminal (méth)acrylate : les macromonomères de polyéthylène, les macromonomères de polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène, les macromonomères de polyisobutylène ; les macromonomères de polybutadiène ; les macromonomères de polyisoprène ; les macromonomères de polybutadiène ; les macromonomères de poly(éthylène/butylène)-polyisoprène ;

De tels macromonomères sont en particulier décrits dans US 5,625,005 [19] qui mentionne des macromonomères polyéthylène/polybutylène et polyéthylène/polypropylène à groupement terminal réactif (méth)acrylate.

On peut en particulier citer le méthacrylate de poly(éthylène/butylène), tel que celui commercialisé sous la dénomination Kraton Liquid L-1253 par Kraton Polymers.

Une composition particulièrement efficace, dans le cadre de l'invention, est une composition dans laquelle la dispersion (remplissant le rôle d'agent renforçateur) est une dispersion obtenue par polymérisation de l'acrylate de méthyle et du macromonomère méthacrylate de polyéthylène/polybutylène (notamment Kraton L-1253) dans l'isododécane et l'agent tenseur est, de préférence, une dispersion colloïdale de silice.

Une autre composition particulièrement efficace dans le cadre de l'invention est une composition dans laquelle la dispersion (remplissant le rôle d'agent renforçateur) est une dispersion obtenue par polymérisation de l'acrylate de méthyle et du macromonomère méthacrylate de polyéthylène/polybutylène (notamment Kraton L-1253) dans l'isododécane et l'agent tenseur est, de préférence, une dispersion par polymérisation dans l'isododécane d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique

et du macromonomère méthacrylate de polyéthylène/polybutylène (notamment Kraton L-1253).

Selon une seconde alternative, la phase  
5 grasse liquide peut être une phase grasse siliconée.

On entend par "phase grasse liquide siliconée" une phase grasse comprenant un ou plusieurs composés organiques liquides siliconés choisis parmi les composés liquides organiques siliconés ayant un  
10 paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 17 (MPa)<sup>1/2</sup>, lesdits composés siliconés étant présents majoritairement dans la phase grasse liquide, c'est-à-dire à au moins 50 % en poids, notamment de 50 à 100 %  
15 en poids, par exemple de 60 à 99 % en poids, ou encore de 65 à 95 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

Ladite phase grasse liquide siliconée peut  
20 donc éventuellement comprendre des composés organiques liquides ou huiles non siliconé(e)s, tels que décrits précédemment, qui peuvent être présents en une quantité inférieure à 50 % en poids, notamment allant de 0,1 à 40 % en poids, voire allant de 1 à 35 % en poids, ou  
25 encore allant de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la phase grasse liquide siliconée ne  
30 contient pas de composés organiques liquides non siliconés.

Parmi les composés siliconés répondant à la définition ci-dessus, on peut citer les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes et les polyméthylphénylsiloxanes, éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles, thiols et/ou amines, et les huiles siliconées volatiles, notamment cycliques.

En particulier, on peut citer les huiles de silicone, éventuellement ramifiées, volatiles et/ou non volatiles.

Par huile volatile, on entend une huile susceptible de s'évaporer de la peau ou des lèvres en moins d'une heure, ayant notamment une pression de vapeur, à température ambiante et pression atmosphérique allant de  $10^{-3}$  à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40 000 Pa).

Comme huile siliconée volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les huiles siliconées linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces huiles siliconées comportant éventuellement des groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. En particulier, on peut citer l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane et leurs mélanges.

Comme huile siliconée non volatile, on peut citer les polydialkylsiloxanes non volatils, tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatils; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes; les polysiloxanes modifiés par des acides gras (notamment en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>), des alcools gras (notamment en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) ou des polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène); les polysiloxanes aminées ; les polysiloxanes à groupement hydroxyles; les polysiloxanes fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des hydrogène sont substitués par des atomes de fluor ; et leurs mélanges.

Dans une telle phase grasse liquide, les polymères formant une dispersion peuvent selon un mode de réalisation de l'invention être des polymères acryliques greffés tels que ceux définis précédemment.

De préférence, les macromonomères présents dans un tel polymère acrylique greffé sont avantageusement des macromonomères siliconés.

Par "macromonomère siliconé", on entend un macromonomère organopolysiloxane, et en particulier un macromonomère polydiméthylsiloxane.



Des polymères formant dans une phase liquide siliconée une dispersion efficace en tant qu'agent renforçateur sont ceux choisis parmi les polymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicalaire dans ladite phase:

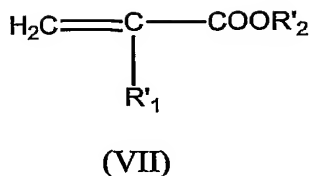
- d'un monomère acrylique principal (c'est-à-dire représentant plus de 50% en poids) choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, seul ou en mélange, et éventuellement d'un ou plusieurs monomères acryliques additionnels (c'est-à-dire représentant moins de 50% en poids) choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et les (méth)acrylates d'alkyle de formule (VII) définie ci-après, et leurs sels, pour former ledit squelette insoluble ; et
- et d'au moins un macromonomère siliconé comportant un groupe terminal polymérisable tel que défini précédemment.

Comme monomère acrylique principal, on peut utiliser l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de n-propyle, le méthacrylate de n-propyle, l'acrylate d'iso-propyle et le méthacrylate d'iso-propyle, et leurs mélanges.

On préfère tout particulièrement l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle.

Les monomères acryliques additionnels peuvent être choisis parmi :

- l'acide (méth)acrylique et ses sels,
- les (méth)acrylates de formule (VII) et leurs sels :



dans laquelle :

5 - R'<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

- R'<sub>2</sub> représente :

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe  
10 comportant dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou comportant un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R", identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyles, linéaires ou  
15 ramifiés, en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> ; ou

- un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis  
20 parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) ; ou

-leurs mélanges.

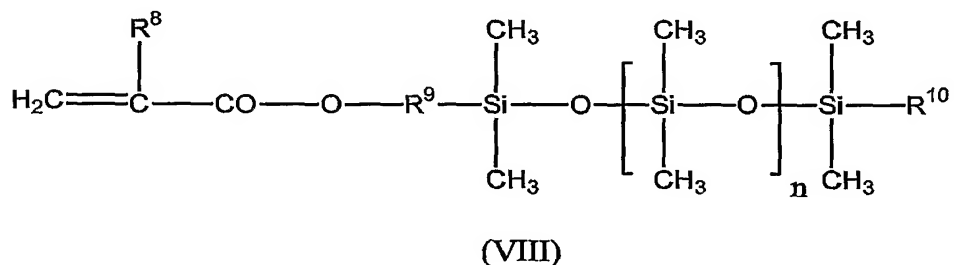
A titre d'exemples de R'<sub>2</sub>, on peut citer le groupe méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, trifluoroéthyle; 2-  
25 hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

Parmi ces monomères acryliques additionnels, on peut tout particulièrement citer

l'acide (méth)acrylique, les (méth)acrylates de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle; le méthacrylate de trifluoroéthyle; le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, leurs sels, et leurs mélanges.

On préfère tout particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.

Comme macromonomères siliconés, on peut en particulier citer les polydiméthylsiloxanes à groupement terminal mono(méth)acrylate, et notamment ceux de formule (VIII) suivante :



dans laquelle :

- R<sup>8</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R<sup>9</sup> représente un groupe hydrocarboné divalent ayant de 1 à 10 atomes de carbone et comprend éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ;
- R<sup>10</sup> représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone ;

-n représente un nombre entier allant de 1 à 300, de préférence allant de 3 à 200, et préférentiellement allant de 5 à 100.

5                   On peut en particulier citer les polydiméthylsiloxanes à groupement terminal mono (méth)acrylate, et notamment les monométhacryloxypropyl polydiméthylsiloxanes tels que ceux commercialisés sous la dénomination PS560-K6 par la société United Chemical  
10 Technologies Inc. (UCT) ou sous la dénomination MCR-M17 par la société Gelest Inc.

                  Une composition particulièrement efficace dans le cadre de l'invention est une composition dans  
15 laquelle la dispersion (remplissant le rôle d'agent renforçateur) est une dispersion obtenue par polymérisation de l'acrylate de méthyle et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane dans le cyclopentadiméthylsiloxane et l'agent  
20 tenseur est, de préférence, une dispersion colloïdale de silice.

                  Une autre composition efficace dans le cadre de l'invention est une composition dans laquelle  
25 la dispersion (remplissant le rôle d'agent renforçateur) est une dispersion obtenue par polymérisation de l'acrylate de méthyle et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane dans le cyclopentadiméthylsiloxane et l'agent  
30 tenseur est un copolymère comprenant un squelette renfermant des unités (méth)acrylate d'isobutyle ou de

tertiobutyle greffé par des greffons polydiméthylsiloxanes.

On peut préparer la dispersion de  
5 particules de polymère greffé par un procédé comprenant  
une étape de copolymérisation radicalaire, dans une  
phase grasse liquide répondant à la définition donnée  
précédemment, d'un ou plusieurs monomères acryliques  
(et éventuellement d'un ou plusieurs monomères  
10 additionnels vinyliques non acryliques) tels que  
définis précédemment avec un ou plusieurs  
macromonomères tels que définis précédemment.

D'une manière classique, la  
copolymérisation peut être effectuée en présence d'un  
15 initiateur de polymérisation. Les initiateurs de  
polymérisation peuvent être des amorceurs radicalaires.  
De manière générale, un tel initiateur de  
polymérisation peut être choisi parmi les composés  
organiques peroxydés tels que le dilauroyl peroxyde, le  
20 dibenzoyl peroxyde, le tert-butyl peroxy-2-  
éthylhexanoate ; les composés diazotés tels que  
l'azobisisobutyronitrile, l'azobisdiméthylvalero-  
nitrile.

La réaction peut être également initiée à  
25 l'aide de photoinitiateurs ou par une radiation telle  
que des UV, des neutrons ou par plasma.

D'une manière générale, pour mettre en  
œuvre ce procédé, on introduit, dans un réacteur de  
taille appropriée à la quantité de polymère que l'on va  
30 réaliser, au moins une partie de la phase grasse  
liquide, une partie des monomères acryliques et/ou

vinyliques additionnels, qui constituera, après polymérisation, le squelette insoluble, la totalité du macromonomère (qui constituera les chaînes latérales du polymère) et une partie de l'initiateur de polymérisation. A ce stade d'introduction, le milieu réactionnel forme un milieu relativement homogène.

Le milieu réactionnel est ensuite agité et chauffé jusqu'à une température pour obtenir une polymérisation des monomères et macromonomères. Après un certain temps, le milieu initialement homogène et limpide conduit à une dispersion d'aspect laiteux. On ajoute ensuite un mélange constitué de la partie restante de monomères et de l'initiateur de polymérisation. Après un temps adéquat pendant lequel le mélange est chauffé sous agitation, le milieu se stabilise sous forme d'une dispersion laiteuse, la dispersion comprenant des particules de polymères stabilisés dans la phase grasse liquide dans laquelle elles ont été créées, ladite stabilisation étant due à la présence, dans le polymère, de chaînes latérales solubles dans ledit milieu.

La dispersion de polymère peut être présente à raison de 3 à 95% en poids de matière active dans la composition, notamment de 4 à 90 % en poids, voire de 20 à 70 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Notons enfin que les polymères greffés constituant la dispersion, améliorant les propriétés mécaniques du film tenseur, présentent avantageusement une

température de transition vitreuse inférieure ou égale à 40°C.

5 Selon l'invention, la dispersion de polymères décrite ci-dessus est utilisée dans une composition cosmétique.

La composition selon l'invention comprend, comme cela a été mentionné ci-dessus, une phase grasse dans laquelle le polymère décrit ci-dessus forme une  
10 dispersion.

Ladite phase grasse représente, par exemple, de 0,5 à 80% du poids total de la composition, de préférence de 1 à 55% et mieux encore de 1 à 25%.

La composition comprend également  
15 avantageusement une phase aqueuse dans laquelle se trouve généralement l'agent tenseur, bien qu'il puisse en variante se trouver dans la phase grasse selon sa nature.

Ainsi, la composition de la présente  
20 invention peut être une émulsion, notamment une émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau dans huile (E/H) ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de gel, de lait, de pâte, de mousse, de lotion biphasé ou multiphasé.

25

Il est entendu que ladite composition cosmétique comprendra en outre le ou les polymère(s) susmentionné(s), un milieu physiologiquement acceptable adapté à une application topique sur la peau du visage.

30 Ledit milieu physiologiquement acceptable est généralement cosmétiquement acceptable, c'est-à-

dire qu'il présente une odeur, une couleur et un toucher agréables, compatibles avec une utilisation cosmétique, et ne génère pas d'inconforts (picotements, tiraillements, rougeurs) susceptibles de détourner  
5 l'utilisateur de son emploi.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que des agents épaississants, des  
10 agents séquestrants, des parfums, des agents alcalinisants ou acidifiants, des conservateurs, des filtres solaires, des tensioactifs, des charges, des pigments et colorants, et leurs mélanges.

Elle peut également contenir des actifs  
15 anti-âge à effet complémentaire aux polymères définis précédemment, tels qu'au moins un composé choisi parmi les agents desquamants, les agents hydratants, les agents stimulant la prolifération et/ou la différenciation des kératinocytes, les agents stimulant  
20 la synthèse du collagène et/ou de l'élastine ou prévenant leur dégradation, les agents dépigmentants, les agents anti-glycation, les agents stimulant la synthèse de glycosaminoglycannes, les agents dermo-décontractants ou myorelaxants, les agents anti-  
25 oxydants et anti-radicalaires, et leurs mélanges.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leur quantité, de manière telle que les  
30 propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas ou



substantiellement pas altérées par l'adjonction envisagée.

L'application de la composition se fait, généralement, selon les techniques habituelles, par exemple par application de crèmes, de gels, de sérums, de lotions, sur la peau destinée à être traitée, en particulier la peau du contour de l'oeil. Dans le cadre de ce procédé, la composition peut être, par exemple, une composition de soin ou une composition de maquillage, en particulier de fond de teint.

La présente invention a trait, selon un second objet, à une composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable adapté à une application topique sur la peau du visage :

- de 0,1 à 20% en poids d'au moins un agent tenseur, par rapport au poids total de la composition, ledit agent tenseur étant sous forme de particules colloïdales de charges inorganiques ; et
- au moins une dispersion dans une phase grasse liquide de particules solides d'un polymère éthylénique greffé.

La présente invention a trait, selon un troisième objet, à l'utilisation d'une dispersion de particules solides d'un polymère éthylénique tel que défini précédemment pour améliorer la rémanence de l'effet tenseur procuré par un agent tenseur, ledit agent tenseur étant tel que défini précédemment.

La rémanence de l'effet tenseur est quantifiée par des tests figurant dans la partie expérimentale de cette description.

Selon un quatrième objet, la présente invention a trait à l'utilisation d'une dispersion de particules solides d'un polymère éthylénique dans une phase grasse liquide, tel qu'une huile volatile telle  
5 que définie ci-dessus, ledit polymère étant tel que défini précédemment dans une composition cosmétique comprenant en tant qu'agent tenseur une dispersion aqueuse de particules colloïdales inorganiques, en particulier de silice, pour prévenir le blanchiment de  
10 la peau tout en assurant une amélioration de la rémanence de l'effet tenseur induit par l'agent tenseur.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre  
15 illustratif et non limitatif.

#### **BREVE DESCRIPTION DES FIGURES**

La figure unique illustre une courbe représentant la force  $F$  (en newtons,  $N$ ) en fonction du  
20 déplacement  $d$  (en mm), ladite courbe étant utilisée pour quantifier la rémanence de l'effet tenseur des compositions de l'invention.

#### **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**

Différents polymères et formulations ont  
25 été préparés, incorporant des polymères tels que définis ci-dessus en association avec des agents tenseurs, et testés afin de mettre en évidence l'amélioration de la rémanence de l'effet tenseur induit par l'utilisation de tels polymères dans ces  
30 compositions.

Avant de procéder à l'exposé détaillé des préparations de polymères et de formulations, nous allons exposer deux protocoles permettant de quantifier la rémanence de l'effet tenseur induit par l'association polymère/agent tenseur susmentionné.

\*Protocoles de quantification de la rémanence de l'effet tenseur

10 \*Premier Protocole.

Principe du test

Les propriétés de rémanence que nous recherchons sont atteintes grâce à l'introduction de composés jouant le rôle d'agents renforçateurs, ces composés étant les polymères éthyléniques greffés sous forme de dispersion tels que définis ci-dessus. Le potentiel renforçateur des composés que nous utilisons a été quantifié à partir de la mesure de la résistance à la rupture des matériaux (dans le cas présent une crème anti rides).

L'essai consiste à solliciter en compression jusqu'à rupture le matériau déposé en surface d'une mousse souple et déformable. L'utilisation de ce support en mousse permet d'imposer une importante déformation au matériau déposé en surface, et donc une quantification de sa résistance à la rupture. La sollicitation mécanique en compression est exercée à l'aide d'un poinçon cylindrique de

diamètre 1mm ; la vitesse de déplacement du poinçon étant de 0,1mm/s. L'essai est réalisé à l'aide d'un analyseur de texture TA-XT2i commercialisé par la société Stable Micro System. Il est ainsi obtenu une

5 courbe de force  $F$  (en N) en fonction du déplacement  $d$  (en mm) à partir de laquelle il est possible de déterminer le point de rupture du matériau  $F_{rupt}$  (N) (conformément à ce qui est représenté sur la figure unique).

10

Deux paramètres sont retenus pour quantifier la résistance à la rupture du matériau :

①  $F_{rupt}$  (N) : force à rupture

15 ②  $W_{rupt}$  (J/m<sup>2</sup>) : énergie à rupture : surface sous la courbe Force=f(d) / surface du poinçon

Le substrat est constitué d'une mousse néoprène de 13 mm d'épaisseur. Le matériau (composition antirides de l'invention) est déposé sur ce substrat de façon à

20 obtenir après un séchage de 24h un film d'une épaisseur de 15 à 30µm. Les dépôts ont été réalisés à l'aide d'un tireur de film déposant 650µm humide (c'est-à-dire avant séchage).

25

\*Deuxième Protocole.

Ce deuxième protocole vise à quantifier l'effet tenseur rémanent induit par les compositions de l'invention par un test *in vitro* de rétractation.

30 Plus précisément, ce protocole consiste à quantifier *in vitro* l'effet tenseur rémanent d'une

composition déposée sur un substrat en élastomère ayant un module de l'ordre de 20 MPa et d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ .

5                    Dans un premier temps, une composition comprenant un agent tenseur à 20% en poids est déposée, en une quantité de 30  $\mu\text{L}$ , sur le substrat sous forme d'éprouvette rectangulaire (10\*40 mm) en élastomère. Après 3h de séchage à  $22\pm 3^\circ\text{C}$  et à  $40\pm 10\%$  d'humidité  
10 relative, la tension exercée par ce dépôt sur le substrat et par conséquent l'effet tenseur est directement relié à la diminution de la largeur au centre de l'éprouvette. Cet effet tenseur (ET) est alors quantifié de la manière suivante :

15

$$\text{ET} = (L_0 - L_{3h} / L_0) * 100 \text{ (exprimé en \%)}$$

avec :

- $L_0$  représentant la largeur initiale de l'éprouvette, c'est-à-dire 10 mm ;
- 20    -  $L_{3h}$  représentant la largeur de l'éprouvette après 3 heures de séchage.

Dans un deuxième temps, l'éprouvette est ensuite étirée manuellement de 50% (la longueur de  
25 l'éprouvette passant de 40 mm à 60 mm) et après retour à sa longueur initiale, sa largeur est de nouveau mesurée de manière à quantifier la rémanence de l'effet tenseur après sollicitation ( $\text{ET}_r$ ).

La grandeur  $\text{ET}_r$  est quantifiée de la manière  
30 suivante :

$$ET_r = (L_0 - L_{100\%} / L_0) * 100 \text{ (exprimé en \%)}$$

avec :

- $L_0$  représentant la largeur initiale de l'éprouvette, c'est-à-dire 10 mm ;
- 5      -  $L_{100\%}$  représentant la largeur de l'éprouvette après que celle-ci ait subi la déformation définie ci-dessus et un retour à la longueur initiale.

Plus la grandeur  $ET_r$  est élevée, plus la rémanence de l'effet tenseur est importante.

10

#### EXEMPLE COMPARATIF

Cet exemple illustre une composition cosmétique comprenant un agent tenseur sous forme d'une  
 15 dispersion aqueuse de silice colloïdale (Cosmo S40), ladite composition étant dépourvue de polymère éthylénique greffé sous forme de dispersion conformément à la présente invention.

20 La composition est la suivante :

Constituants	Quantité
Stéarate de glycéryle et Stéarate PEG-100	2 g
Tartrate de dimyristyle et alcool cétéarylique et C <sub>12</sub> - C <sub>15</sub> -pareth-7 et PPG-25- laureth-25	1,50 g
Cyclohexasiloxane	10 g
Alcool stéarylique	1 g
Eau	66,75 g

Phénoxyéthanol	1 g
Séquestrant	0,05 g
Polyacrylamide (Hostacerin AMPS de Clariant)	0,40 g
Gomme de xanthane	0,20 g
Cosmo S40 (dispersion aqueuse de silice colloïdale)	17,10 g

La composition est préparée de la façon suivante :

5 La phase constituée de l'eau, du phénoxyéthanol, du séquestrant, et de la gomme de xanthane est chauffée à 75°C. On y incorpore ensuite le polymère épaississant (c'est-à-dire le polyacrylamide). Le mélange est agité jusqu'à obtention d'un gel homogène.

10 La phase constituée par le stéarate de glycéryle, le stéarate de PEG-100, le tartrate de dimyristyle, l'alcool cétéarylique, le C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-pareth-7, le PPG-25-laureth-25, le cyclohexasiloxane et l'alcool stéarylique est chauffée à 75°C. Cette phase est  
15 ensuite incorporée à la phase précédente pour réaliser une émulsion. La dispersion aqueuse de silice colloïdale est ensuite incorporée dans l'émulsion à 40-45°C et l'agitation est maintenue jusqu'à  
20 refroidissement complet.

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la préparation et l'utilisation d'un polymère formant une dispersion de particules dans un solvant carboné, ledit polymère étant obtenu par polymérisation de l'acrylate de méthyle et du macromonomère méthacrylate de polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253) dans l'isododécane.

10

\*Préparation de la dispersion

Dans un réacteur de 500 mL, on charge 50 g d'heptane, 50 g d'isododécane, 7g d'acrylate de méthyle et 3 g de macromonomère du type méthacrylate de polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253) et 0,8 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 40 g d'acrylate de méthyle et 0,5 g de Trigonox 21S.

On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel.

A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules



de polymère ainsi préparée stable dans l'isododécane. Les caractéristiques de ce polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- 5 Granulométrie : 46 mm réalisée par Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;

Extrait sec : 50% dans l'isododécane réalisé par thermobalance ;

10

Masse moléculaire Poids Mw : 119 200 ;

Masse moléculaire nombre Mn : 31 900 ;

Indice de polydispersité (Mw/Mn) : 3,74 ;

Masse moléculaire du macromonomère utilisé Mw : 4000 ;

- 15 Température de transition vitreuse < 40°C (mesurée par analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA)).

\*Préparation de la composition

- 20 La composition comprend les ingrédients suivants :

Constituants	Quantité
Stéarate de glycéryle et Stéarate PEG-100	2 g
Tartrate de dimyristyle et alcool cétéarylique et C <sub>12</sub> - C <sub>15</sub> -pareth-7 et PPG-25- laureth-25	1,50 g
Cyclohexasiloxane	5,39 g
Alcool stéarylique	1 g
Eau	66,75 g

Phénoxyéthanol	1 g
Séquestrant	0,05 g
Polyacrylamide (Hostacerin AMPS de Clariant)	0,40 g
Gomme de xanthane	0,20 g
Cosmo S40 (dispersion aqueuse de silice colloïdale)	17,10 g
Dispersion de polymère préparée ci-dessus	4,61 g

La composition de cet exemple est préparée de la même façon que celle de l'exemple comparatif ci-dessus, cette préparation comportant en outre  
5 l'incorporation du polymère préparé ci-dessus à 40-45°C dans l'émulsion après l'introduction de la dispersion aqueuse de silice colloïdale.

#### EXEMPLE 2

10 Cet exemple illustre la préparation et l'utilisation d'un polymère formant une dispersion de particules dans un solvant siliconé, ledit polymère étant obtenu par polymérisation de l'acrylate de méthyle et du macromonomère correspondant au  
15 polydiméthylsiloxane monométhacryloxypropyl dans le cyclopentadiméthylsiloxane.

#### \*Préparation de la dispersion

20 Dans un réacteur de 500 mL, on charge 50 g d'heptane, 50 g de cyclopentadiméthylsiloxane, 7,5 g

d'acrylate de méthyle et 2,5 g de macromonomère du type polydiméthylsiloxane monométhacryloxypropyl et 0,8 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange  
5 réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure.  
Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement  
d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect  
transparent à un aspect laiteux. On maintient le  
chauffage sous agitation pendant 15 minutes  
10 supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant  
1 heure un mélange constitué par 40 g d'acrylate de  
méthyle et 0,5 g de Trigonox 21S.

On laisse ensuite le chauffage pendant 4  
heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu  
15 réactionnel.

A l'issue de cette opération de  
distillation, on obtient une dispersion de particules  
de polymère ainsi préparée stable dans le  
cyclopentadiméthylsiloxane. Les caractéristiques de ce  
20 polymère et des particules formées par ledit polymère  
sont les suivantes :

Granulométrie : 162 mm réalisée par Malvern Autosizer  
Lo-C à 25°C ;

25 Extrait sec : 51,4 % dans le cyclopentadiméthylsiloxane  
réalisé par thermobalance ;

Masse moléculaire Poids Mw : 104 400 ;  
30 Masse moléculaire nombre Mn : 28 500 ;  
Indice de polydispersité (Mw/Mn) : 3,67 ;

Masse moléculaire du macromonomère utilisé Mw : 5000 ;  
 Température de transition vitreuse < 40°C (mesurée par  
 analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA)).

#### 5 \*Préparation de la composition

La composition comprend les ingrédients suivants :

Constituants	Quantité
Stéarate de glycéryle et Stéarate PEG-100	2 g
Tartrate de dimyristyle et alcool cétéarylique et C <sub>12</sub> - C <sub>15</sub> -pareth-7 et PPG-25- laureth-25	1,50 g
Cyclohexasiloxane	5,13 g
Alcool stéarylique	1 g
Eau	66,75 g
Phénoxyéthanol	1 g
Séquestrant	0,05 g
Polyacrylamide (Hostacerin AMPS de Clariant)	0,40 g
Gomme de xanthane	0,20 g
Cosmo S40 (dispersion aqueuse de silice colloïdale)	17,10 g
Dispersion de polymère préparée ci-dessus	4,87 g

10 La composition de cet exemple est préparée  
 de la même façon que celle de l'exemple comparatif ci-

dessus, cette préparation comportant en outre l'incorporation du polymère préparé ci-dessus à 40-45°C dans l'émulsion après l'introduction de la dispersion aqueuse de silice colloïdale.

5

### EXEMPLE 3

Cet exemple illustre la préparation d'une dispersion de particules solides d'un polymère dans un solvant carboné, obtenue par polymérisation d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du macromonomère méthacrylate de polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253). Cette dispersion est utilisée comme agent tenseur dans le cadre de cette invention.

15

Le mode opératoire de préparation de cette dispersion particulier est le suivant :

Dans un réacteur de 500 mL, on charge 50 g d'heptane, 50 g d'isododécane, 3,5 g d'acrylate de méthyle, 2,5 g d'acide acrylique et 4 g du macromonomère méthacrylate de polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253) et 0,8 g de tertio-butyl-peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

25

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant

30

1 heure un mélange constitué par 17,5 g d'acrylate de méthyle, 22,5 g d'acide acrylique et 0,5 g de Trigonox 21S.

On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel.

A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparée stable dans l'isododécane. Les caractéristiques de ce polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

Granulométrie : 63 mm réalisée par Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;

Extrait sec : 53,6 % dans l'isododécane réalisé par thermobalance ;

Masse moléculaire du macromonomère utilisé Mw : 4000.

EXEMPLE 4 : Mise en évidence de l'effet tenseur rémanent selon le premier protocole

Le protocole de quantification de la rémanence de l'effet tenseur tel que défini ci-dessus a été mis en œuvre pour les trois compositions de l'exemple comparatif et des exemples 1 et 2.

Ce protocole vise à quantifier le potentiel renforçateur des polymères sous forme de dispersions de l'exemple 1 (dans l'isododécane) et de l'exemple 2

(dans le cyclopentadiméthylsiloxane) une fois introduits dans une composition anti rides.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

5

	$F_{rupt}$ (N)	$W_{rupt}$ (J/m <sup>2</sup> )
Exemple comparatif	0.18±0.02	19±3
Exemple 1 (silice CS40 7% + 2.5% de la dispersion)	0.40±0.01	146±11
Exemple 2 (silice CS40 7% + 2.5% de la dispersion)	0.41±0.01	131±5

Ces résultats mettent en évidence le rôle renforçateur des 2 dispersions étudiées en présence d'un agent tenseur. Ce rôle de renfort s'illustre par une augmentation de la force et de l'énergie à rupture.

10

EXEMPLE 5 : Mise en évidence de l'effet tenseur rémanent selon le deuxième protocole

Le second protocole a été mis en œuvre pour les compositions suivantes :

15

- une composition constituée uniquement d'une dispersion d'un polymère de l'exemple 3 dans l'isododécane (intitulée composition a) ;
- une composition constituée d'un mélange dans un rapport 90/10 dans l'isododécane, d'une dispersion de l'exemple 3 et d'une dispersion de l'exemple 1 (intitulée composition b) ;

20

- une composition constituée uniquement d'un agent tenseur en dispersion dans le cyclopentadiméthylsiloxane, cet agent tenseur étant un copolymère de méthacrylate d'isobutyle, d'acide acrylique et d'un macromonomère siliconé CTFA (tel que défini ci-dessus) à 23% en poids (commercialisé sous la référence SA 70 par 3M) (intitulée composition c) ;
- une composition constituée d'un mélange, dans un rapport 90/10 dans le cyclopentadiméthylsiloxane d'un agent tenseur SA70 et d'une dispersion telle que préparée dans l'exemple 2 (composition d).

Les résultats obtenus selon ce second protocole sont regroupés dans le tableau suivant.

	ET (%)	ET <sub>r</sub> (%)
Composition a	42±5	0
Composition b	62±5	45±6
Composition c	80±5	20±4
Composition d	80±5	50±5

On peut constater que les compositions comportant une dispersion conforme à la présente invention présentent une grandeur ET<sub>r</sub> plus élevée que les compositions ne comportant pas une telle dispersion, ce qui signifie que les dispersions de l'invention induisent une rémanence de l'effet tenseur engendré par l'agent tenseur.



EXEMPLE 6 : Effet sur le blanchiment de la peau

Les compositions cosmétiques correspondant à l'exemple comparatif et l'exemple 2 ci-dessus ont été  
5 étalées à l'aide d'un tire-film mécanique sur une carte de contraste (Prufkarte type 24/5-250 cm<sup>2</sup>) commercialisée par la société Erichsen (épaisseur du film : 30 µm). On a ensuite séché les compositions pendant 3 heures à une température de 20°C et des  
10 photographies des zones traitées ont été prises.

On a remarqué dans le cas de la composition de l'exemple comparatif l'apparition de dépôts blancs inesthétiques sur la zone traitée. Dans le cas de la composition de l'exemple 2 selon l'invention, de tels  
15 dépôts inesthétiques sont absents.

## REFERENCES CITEES

- [1] FR-A-2 758 083 ;  
[2] US-6,139,322 ;  
5 [3] US-6,465,001 ;  
[4] US-5,349,003 ;  
[5] EP-1 038 519 ;  
[6] FR-2 819 429 ;  
[7] FR-03 11346;  
10 [8] Food Gels, Peter Harris, Elsevier 1989, Chap. 3 ;  
[9] Food Gels, Peter Harris, Elsevier 1989, Chap. 1 ;  
[10] Food Gels, Peter Harris, Elsevier 1989, Chap. 6 ;  
[11] FR-2 829 025 ;  
[12] Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology,  
15 3<sup>ème</sup> édition, volume 21, p.492-507, Wiley  
Interscience, 1983 ;  
[13] Light Scattering by Small Particles, Wiley, New  
York, 1957, Chap. 9 et 10;  
[14] Polymer Handbook, 3<sup>ème</sup> édition, Chapitre VII,  
20 p.519-559 ;  
[15] J.Paint Technol. 39, 105 (1967) ;  
[16] EP 895467 ;  
[17] EP 96459 ;  
[18] Polymer Letters, Vol 5, page 477-481 (1967) ;  
25 [19] US 5,625,005.

**REVENDICATIONS**

1. Procédé cosmétique pour atténuer les rides d'une peau ridée comprenant une étape consistant à appliquer sur ladite peau ridée une composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable adapté à une application topique sur la peau du visage :

- de 0,1 à 20% en poids d'au moins un agent tenseur, par rapport au poids total de la composition ;  
et

- au moins une dispersion dans une phase grasse liquide de particules solides d'un polymère éthylénique greffé.

2. Procédé cosmétique selon la revendication 1, dans lequel l'agent tenseur est présent à une teneur allant de 1 à 10% du poids total de la composition.

3. Procédé cosmétique selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la dispersion est présente dans la composition à une teneur allant de 0,01 à 20%, de préférence de 1 à 10% du poids total de la composition.

4. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la phase grasse liquide est présente dans la composition à une teneur allant de 0,5 à 80% du poids total de la

composition, de préférence de 1 à 55%, de préférence encore de 1 à 25%.

5                   5.     Procédé cosmétique selon l'une  
quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel  
l'agent tenseur est un agent produisant à une  
concentration de 7% dans l'eau une rétraction du  
*stratum corneum* isolé, mesuré avec un extensomètre, de  
plus de 1% et de préférence supérieure à 1,5% à 30°C  
10    et sous une humidité relative de 40%.

                  6.     Procédé cosmétique selon l'une  
quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel  
l'agent tenseur est choisi parmi les polymères  
15    synthétiques, les polymères d'origine naturelle, les  
silicates mixtes, les microparticules de cire, les  
particules colloïdales de charges inorganiques et les  
mélanges de ceux-ci.

20                   7.     Procédé cosmétique selon la  
revendication 6, dans lequel les polymères synthétiques  
sont choisis parmi :

- les polymères et copolymères de  
polyuréthane ;
- 25                   - les polymères et copolymères acryliques ;
- les polymères d'acide isophtalique  
sulfoné ;
- les polymères siliconés greffés ;
- les polymères hydrosolubles ou  
30    hydrodispersibles comprenant des unités hydrosolubles  
ou hydrodispersibles et des unités à LCST ;

- les polymères éthyléniques séquencés linéaires filmogènes non élastomères et non hydrosolubles présentant un module dynamique de conservation  $E'$  à 1Hz et à 22°C supérieur à 200 MPa ;

5           - les polymères éthyléniques greffés en dispersion de particules solides dans une phase grasse liquide présentant une température de transition vitreuse supérieure à 40°C ;

- et les mélanges de ceux-ci.

10

8. Procédé cosmétique selon la revendication 6, dans lequel les polymères d'origine naturelle sont choisis parmi les protéines végétales et hydrolysats de protéines végétales, les polysaccharides  
15 d'origine végétale sous forme de microgels, les latex d'origine végétale et les mélanges de ceux-ci.

9. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit  
20 polymère éthylénique greffé comprend un squelette insoluble dans ladite phase grasse liquide, et une partie soluble dans ladite phase grasse liquide constituée de chaînes latérales liées de manière covalente audit squelette.

25

10. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le polymère éthylénique greffé est un polymère acrylique greffé.

30

11. Procédé cosmétique selon la revendication 10, dans lequel le polymère acrylique greffé est susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans ladite phase grasse  
5 liquide :

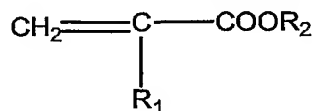
- d'au moins un monomère acrylique, et éventuellement d'au moins un monomère additionnel vinylique non acrylique, pour former ledit squelette insoluble ; et
- d'au moins un macromonomère comportant un groupe  
10 terminal polymérisable pour former les chaînes latérales, ledit macromonomère ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 200 et la teneur en macromonomère polymérisé représentant de 0,05 à 20 % en poids du polymère.

15

12. Procédé cosmétique selon la revendication 11, dans lequel le ou les monomères acryliques sont choisis parmi les monomères dont l'homopolymère est insoluble dans la phase grasse  
20 liquide considérée, c'est-à-dire que l'homopolymère est sous forme solide à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids à température ambiante (20°C) dans ladite phase grasse liquide.

25 13. Procédé cosmétique selon la revendication 11 ou 12, dans lequel le ou les monomères acryliques sont choisis parmi les monomères suivants :

- les (méth)acrylates de formule (IV) suivante :



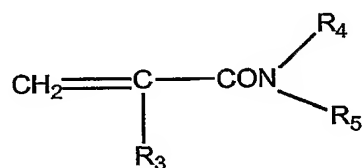
30

## (IV)

dans laquelle :

- R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- 5 - R<sub>2</sub> représente un groupe choisi parmi :
  - un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S ; et/ou pouvant comporter un ou
  - 10 plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R'' avec R' et R'', identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyles, linéaires ou ramifiées, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ; et/ou pouvant être substitué
  - 15 par au moins un groupe polyoxyalkylène, en particulier un groupe alkylène comportant de 1 à 4 atomes de carbone, notamment un groupe polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, ledit groupe polyoxyalkylène étant constitué par la répétition de 5 à 30 motifs
  - 20 oxyalkylène ;
  - un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, et pouvant comporter un ou plusieurs substituants
  - 25 choisis dans un groupe constitué par OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) ;

- les (méth)acrylamides de formule (V) suivante :



(V)

dans laquelle :

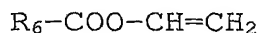
- R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- 5 - R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R''
- 10 avec R' et R'', identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyles, linéaires ou ramifiées, comportant de 1 à 4 atomes de carbone; ou
- R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène et R<sub>5</sub> représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle ;
- 15 - les monomères (méth)acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique ;
- lesdits monomères pouvant être sous forme de sels.

20

14. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans lequel le ou les monomères additionnels vinyliques non acryliques sont choisis dans le groupe constitué par :

25

- les esters de vinyle de formule (VI) suivante:



(VI)

dans laquelle :

- 30 - R<sub>6</sub> représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe alkyle



cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone et/ou un groupe aromatique, par exemple de type benzénique, anthracénique, et naphthalénique ;

5 - les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique, tel que l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide  
10 vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci ;

- les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction amine tertiaire, tel que la  
15 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;  
- et les mélanges de ceux-ci.

15. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, dans lequel le  
20 ou les monomères acryliques représentent de 50 à 100 % en poids, de préférence de 55 à 100 % en poids, préférentiellement de 60 à 100 % en poids du mélange constitué du ou des monomères acryliques et du ou des monomères vinyliques non acryliques éventuels.

25

16. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans lequel le polymère acrylique greffé ne contient pas de monomères additionnels vinyliques non acryliques.

30

17. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, dans lequel le macromonomère comporte à une de ses extrémités un groupe terminal polymérisable choisi parmi un groupe  
5 vinyle, un groupe (méth)acrylate.

18. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, dans lequel le macromonomère présente une masse moléculaire moyenne en  
10 poids (Mw) allant de 200 à 100 000, de préférence allant de 500 à 50 000, préférentiellement allant de 800 à 20 000, plus préférentiellement allant de 800 à 10 000 et encore plus préférentiellement allant de 800 à 6000.

15 19. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des revendications 11 à 18, dans lequel le macromonomère polymérisé représente de 0,1 à 15% en poids du poids total du polymère, de préférence de 0,2  
20 à 10% en poids, et de préférence encore de 0,3 à 8% en poids.

20. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des revendications 11 à 19, dans lequel le  
25 macromonomère est choisi parmi les macromonomères dont l'homopolymère est soluble dans la phase grasse liquide considérée, c'est-à-dire complètement dissous à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids et à température ambiante (20°C) dans ladite phase grasse  
30 liquide.

21. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel ladite phase grasse liquide comprend au moins un composé liquide non aqueux choisi dans le groupe  
5 constitué par :

- les composés organiques liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à  $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$ , de préférence inférieur ou égal à  $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$  ;
- 10 - les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à  $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$  ; et
- les mélanges de ceux-ci.

15 22. Procédé cosmétique selon la revendication 21, dans lequel la phase grasse liquide est une phase grasse non siliconée.

20 23. Procédé cosmétique selon la revendication 22, dans lequel la phase grasse non siliconée comprend au moins 50% en poids d'au moins un composé liquide organique non siliconé choisi parmi :

- les composés liquides organiques non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à  $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$ , de préférence inférieur ou égal à  $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$  ;
- 25 - les monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à  $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$  ; et
- 30 - leurs mélanges.

24. Procédé cosmétique selon la revendication 23, dans lequel le composé liquide non siliconé ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)<sup>1/2</sup>, de préférence inférieur ou égal à 17 (MPa)<sup>1/2</sup> est choisi parmi :

- les huiles naturelles ou synthétiques, carbonées, hydrocarbonées, fluorées, éventuellement ramifiées, seules ou en mélange ;
- 10 - les alcanes linéaires, ramifiées et/ou cycliques, éventuellement volatils ;
- les esters et notamment les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone ;
- 15 - les éthers et notamment les éthers ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone ;
- les cétones et notamment les cétones ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone.
- 20

25. Procédé cosmétique selon la revendication 23, dans lequel les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)<sup>1/2</sup> sont choisis dans le groupe formé par les monoalcools liquides gras aliphatiques, saturés ou insaturés, ayant au moins 6 atomes de carbone.

30 26. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, dans lequel la

phase grasse liquide non siliconée comprend moins de 50% en poids de composés organiques liquides siliconés.

27. Procédé cosmétique selon l'une  
5 quelconque des revendications 23 à 25, dans lequel la phase grasse liquide non siliconée ne contient pas de composés organiques liquides siliconés.

28. Procédé cosmétique selon l'une  
10 quelconque des revendications 23 à 27, dans lequel le ou les macromonomères sont des macromonomères carbonés.

29. Procédé cosmétique selon la  
revendication 28, dans lequel le macromonomère carboné  
15 est choisi parmi :

- (i) les homopolymères et les copolymères (méth)acrylate d'alkyle linéaire ou ramifié en C8-C22, présentant un groupe terminal polymérisable choisi parmi les groupes vinyle ou (méth)acrylate ;
- 20 - (ii) les polyoléfines ayant un groupe terminal à insaturation éthylénique, en particulier ayant un groupement terminal (méth)acrylate.

30. Procédé cosmétique selon la  
25 revendication 28, dans lequel le macromonomère carboné est choisi parmi :

- (i) les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) à  
30 extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(méthacrylate de dodécyle) ; les macromonomères de poly(acrylate de stéaryle) à extrémité

mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly  
(méthacrylate de stéaryle) à extrémité  
mono(méth)acrylate ;

5                   - (ii) les macromonomères de polyéthylène,  
les macromonomères de polypropylène, les macromonomères  
de copolymère polyéthylène/polypropylène, les  
macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène,  
les macromonomères de polyisobutylène, les  
10 macromonomères de polybutadiène, les macromonomères de  
polyisoprène, les macromonomères de polybutadiène, les  
macromonomères de poly(éthylène/butylène)-polyisoprène,  
ces macromonomères ayant un groupement terminal  
(méth)acrylate.

15

31. Procédé cosmétique selon la  
revendication 29 ou 30, dans lequel le macromonomère  
carboné est choisi parmi :

20                   - (i) les macromonomères de poly(acrylate  
d'éthyl-2-hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate, les  
macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) à  
extrémité mono(méth)acrylate ;

                  - (ii) le méthacrylate de  
poly(éthylène/butylène).

25

32. Procédé cosmétique selon l'une  
quelconque des revendications 1 à 31, dans lequel la  
dispersion est une dispersion obtenue par  
polymérisation de l'acrylate de méthyle et du  
30 macromonomère méthacrylate de  
polyéthylène/polybutylène dans l'isododécane et

l'agent tenseur est une dispersion colloïdale de silice.

33. Procédé cosmétique selon l'une  
5 quelconque des revendications 1 à 31, dans lequel la  
dispersion est une dispersion obtenue par  
polymérisation de l'acrylate de méthyle et du  
macromonomère méthacrylate de  
polyéthylène/polybutylène dans l'isododécane et l'agent  
10 tenseur est une dispersion par polymérisation dans  
l'isododécane d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique  
et du macromonomère méthacrylate de  
polyéthylène/polybutylène.

34. Procédé cosmétique selon la  
15 revendication 21, dans lequel la phase grasse liquide  
est une phase grasse liquide siliconée.

35. Procédé cosmétique selon la  
20 revendication 34, dans lequel la phase grasse liquide  
siliconée comprend au moins 50 % en poids d'au moins un  
composé liquide organique siliconé choisi parmi les  
composés liquides organiques siliconés ayant un  
paramètre de solubilité global selon l'espace de  
25 solubilité de Hansen inférieur ou égal à 17 (MPa)<sup>1/2</sup>.

36. Procédé cosmétique selon la  
revendication 34 ou 35, dans lequel la phase grasse  
liquide comprend une huile siliconée volatile.

37. Procédé cosmétique selon la revendication 36, dans lequel l'huile siliconée volatile est choisie parmi l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le  
5 décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthyl- cyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane, et leurs mélanges.
- 10 38. Procédé cosmétique selon la revendication 34 ou 35, dans lequel la phase grasse liquide comprend une huile siliconée non volatile.
- 15 39. Procédé cosmétique selon la revendication 38, dans lequel l'huile siliconée non volatile est choisie parmi les polydialkylsiloxanes non volatils; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en  
20 bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées ; les polysiloxanes modifiés par des acides gras (notamment en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>), des alcools gras (notamment en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) ou des polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène); les polysiloxanes aminées ; les  
25 polysiloxanes à groupements hydroxyles; les polysiloxanes fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des hydrogène sont substitués par des atomes de fluor ; et leurs  
30 mélanges.



40. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des revendications 34 à 39, dans lequel la phase grasse liquide comprend moins de 50 % en poids de composés organiques liquides non siliconés.

5

41. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des revendications 34 à 39, dans lequel la phase grasse liquide ne contient pas de composés organiques liquides non siliconés.

10

42. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des revendications 34 à 41, dans lequel le macromonomère est un macromonomère siliconé.

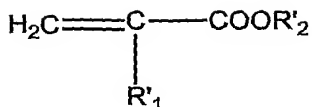
15

43. Procédé cosmétique selon la revendication 42, dans lequel le macromonomère siliconé est un macromonomère organopolysiloxane, et de préférence un macromonomère polydiméthylsiloxane.

20

44. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des revendications 34 à 43, dans lequel le polymère acrylique greffé est susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans ladite phase grasse liquide :

25 - d'un monomère acrylique principal choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, seuls ou en mélange, et éventuellement d'un ou plusieurs monomères acryliques additionnels choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et les (méth)acrylates  
30 d'alkyle de formule (VII) :



(VII)

dans lequel :

- R'<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

- R'<sub>2</sub> représente

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe comportant dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou comportant un ou plusieurs substituants choisis parmi

-OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R", identiques ou différents, choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> ;

- un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) ;

et leurs sels, pour former ledit squelette insoluble ;

- et d'un macromonomère siliconé.

45. Procédé cosmétique selon la revendication 44, dans lequel R'<sub>2</sub> désigne un groupe choisi parmi les groupes méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, trifluoroéthyle; 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

46. Procédé cosmétique selon la revendication 44, dans lequel le monomère acrylique principal est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, et leurs mélanges.

47. Procédé cosmétique selon la revendication 46, dans lequel le monomère acrylique principal est choisi parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle.

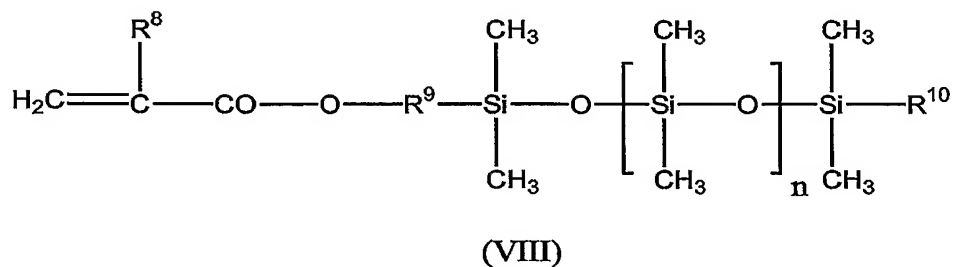
48. Procédé cosmétique selon la revendication 44, dans lequel le monomère acrylique additionnel est choisi parmi l'acide (méth)acrylique, le (méth)acrylate de méthoxyéthyle, le (méth)acrylate d'éthoxyéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, leurs sels et leurs mélanges.

49. Procédé cosmétique selon la revendication 48, dans lequel le monomère acrylique additionnel est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.

50. Procédé cosmétique selon l'une quelconque des revendications 44 à 49, dans lequel le macromonomère siliconé est choisi parmi les

polydiméthylsiloxanes à groupement terminal mono (méth)acrylate.

51. Procédé cosmétique selon la  
 5 revendication 50, dans lequel le macromonomère siliconé répond à la formule (VIII) suivante :



10

dans laquelle :

- $\text{R}^8$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- $\text{R}^9$  représente un groupe hydrocarboné divalent ayant  
 15 de 1 à 10 atomes de carbone et comprend éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ;
- $\text{R}^{10}$  représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone ;
- $n$  représente un nombre entier allant de 1 à 300, de  
 20 préférence allant de 3 à 200, et préférentiellement allant de 5 à 100.

52. Procédé cosmétique selon l'une  
 quelconque des revendications 35 à 51, dans lequel la  
 25 dispersion est obtenue par polymérisation de l'acrylate de méthyle et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane dans le

cyclopentadiméthylsiloxane et l'agent tenseur est une dispersion colloïdale de silice.

53. Procédé cosmétique selon l'une  
5 quelconque des revendications 1 à 52, dans lequel le polymère greffé a une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 10 000 et 300 000, notamment entre 20 000 et 200 000, mieux encore entre 25 000 et 150 000.

10

54. Procédé cosmétique selon l'une  
quelconque des revendications 1 à 53, dans lequel les particules de polymère greffé ont une taille moyenne allant de 10 à 400 nm, de préférence allant de 20 à 200  
15 nm.

20

55. Procédé cosmétique selon l'une  
quelconque des revendications 1 à 54, dans lequel la composition est appliquée sur le contour de l'œil.

25

56. Procédé cosmétique selon l'une  
quelconque des revendications 1 à 55, dans lequel la composition est une composition de soin ou une composition de maquillage.

57. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable adapté à une application topique sur la peau du visage :

30 -de 0,1 à 20% en poids d'au moins un agent tenseur, par rapport au poids total de la composition,

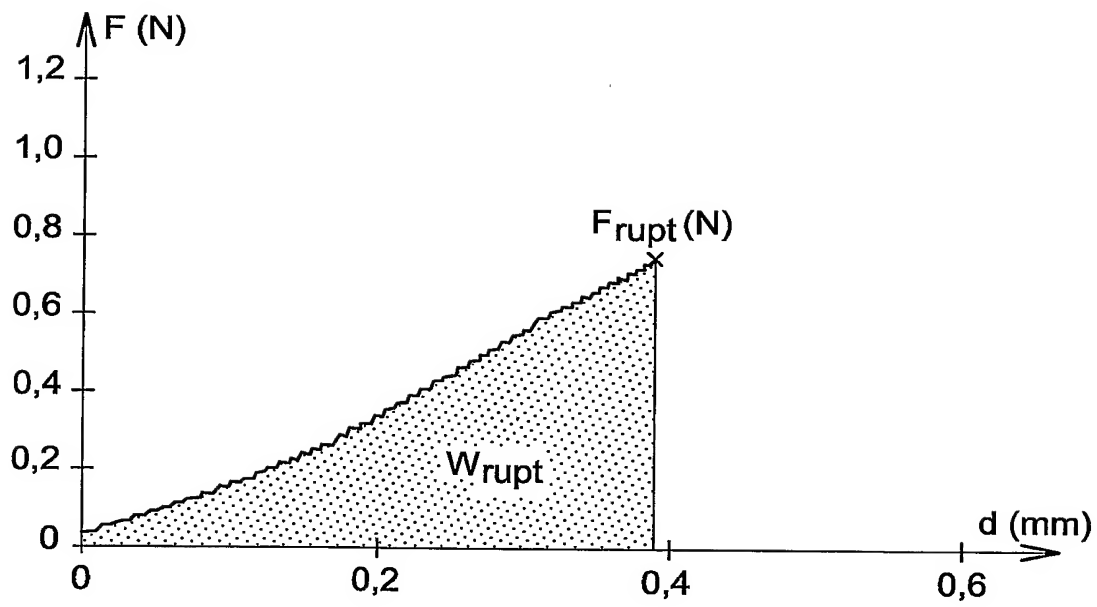
ledit agent tenseur étant sous forme de particules colloïdales de charges inorganiques ; et

-au moins une dispersion dans une phase grasse liquide de particules solides d'un polymère  
5 éthylénique greffé.

58. Utilisation d'une dispersion de particules solides d'un polymère éthylénique greffé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1  
10 à 54 pour améliorer la rémanence de l'effet tenseur procuré par un agent tenseur tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

59. Utilisation d'une dispersion de  
15 particules solides d'un polymère éthylénique greffé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 54 dans une composition cosmétique comprenant en tant qu'agent tenseur une dispersion aqueuse de particules colloïdales inorganiques, en particulier de silice,  
20 pour prévenir le blanchiment de la peau.

1 / 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/050174

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/48 A61K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	EP 0 749 747 A (OREAL) 27 December 1996 (1996-12-27) example 13	1-59
A	US 5 262 087 A (TACHIBANA KIYOMI ET AL) 16 November 1993 (1993-11-16) claims; example 3	1-59
X	US 5 219 560 A (SHIMIZU TORU ET AL) 15 June 1993 (1993-06-15) examples 23,24	57
X	EP 1 038 519 A (OREAL) 27 September 2000 (2000-09-27) paragraphs '0012! - '0015!, '0020! - '0046!, '0068!	1-59
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C☒ Patent family members are listed in annex

\* Special categories of cited documents.

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 September 2005

Date of mailing of the international search report

12/09/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Krattinger, B



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/050174

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 963 751 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 15 December 1999 (1999-12-15) example 6 -----	57
P,X	WO 2004/055077 A (ARNAUD PASCAL ; LION BERTRAND (FR); OREAL (FR)) 1 July 2004 (2004-07-01) examples 7-12 -----	1-54
P,X	EP 1 428 844 A (OREAL) 16 June 2004 (2004-06-16) example 13 -----	57
A	WO 97/35541 A (LION BERTRAND ; MONDET JEAN (FR); OREAL (FR); SEBAG HENRI (FR); MOUGIN) 2 October 1997 (1997-10-02) claims 1-22,31,32 -----	1-59

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050174

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0749747	A	27-12-1996	FR 2735689 A1	27-12-1996
			AT 174502 T	15-01-1999
			CA 2197496 A1	09-01-1997
			DE 69601147 D1	28-01-1999
			DE 69601147 T2	02-06-1999
			EP 0749747 A1	27-12-1996
			ES 2128149 T3	01-05-1999
			WO 9700663 A1	09-01-1997
			JP 2000044426 A	15-02-2000
			JP 3225967 B2	05-11-2001
			JP 10501005 T	27-01-1998
			US 5851517 A	22-12-1998
US 5262087	A	16-11-1993	JP 2840900 B2	24-12-1998
			JP 5124931 A	21-05-1993
US 5219560	A	15-06-1993	JP 2247110 A	02-10-1990
			JP 2741237 B2	15-04-1998
			JP 2250812 A	08-10-1990
			JP 2844076 B2	06-01-1999
			JP 2132141 A	21-05-1990
			JP 2700816 B2	21-01-1998
			JP 2258709 A	19-10-1990
			JP 2844077 B2	06-01-1999
			JP 2279617 A	15-11-1990
			JP 2835617 B2	14-12-1998
			DE 69014358 D1	12-01-1995
			DE 69014358 T2	14-06-1995
			EP 0388582 A2	26-09-1990
			US 5061481 A	29-10-1991
			JP 2934774 B2	16-08-1999
			JP 3008432 A	16-01-1991
EP 1038519	A	27-09-2000	FR 2791257 A1	29-09-2000
			BR 0000714 A	02-05-2001
			EP 1038519 A1	27-09-2000
			JP 2000297027 A	24-10-2000
			US 2002131948 A1	19-09-2002
EP 0963751	A	15-12-1999	CA 2273547 A1	12-12-1999
			DE 69919780 D1	07-10-2004
			EP 0963751 A2	15-12-1999
			JP 2000063225 A	29-02-2000
			US 6280748 B1	28-08-2001
WO 2004055077	A	01-07-2004	FR 2848558 A1	18-06-2004
			FR 2848559 A1	18-06-2004
			FR 2848560 A1	18-06-2004
			AU 2003300583 A1	09-07-2004
			AU 2003300595 A1	09-07-2004
			AU 2003300596 A1	09-07-2004
			AU 2003300597 A1	09-07-2004
			AU 2003300598 A1	09-07-2004
			AU 2003300599 A1	09-07-2004
			AU 2003300601 A1	09-07-2004
			AU 2003300602 A1	09-07-2004
			AU 2003301500 A1	09-07-2004
			BR 0305916 A	31-08-2004

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050174

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004055077 A		CN 1513886 A	21-07-2004
		EP 1428844 A2	16-06-2004
		WO 2004055076 A2	01-07-2004
		WO 2004055077 A2	01-07-2004
		WO 2004055073 A2	01-07-2004
		WO 2004055078 A1	01-07-2004
		WO 2004055079 A2	01-07-2004
		WO 2004055074 A2	01-07-2004
		WO 2004055080 A2	01-07-2004
		WO 2004055081 A2	01-07-2004
		WO 2004055082 A2	01-07-2004
		JP 2004190034 A	08-07-2004
		US 2004156812 A1	12-08-2004
		EP 1428843 A1	16-06-2004
		JP 2004190035 A	08-07-2004
		US 2004146473 A1	29-07-2004
EP 1428844 A	16-06-2004	FR 2848559 A1	18-06-2004
		FR 2848558 A1	18-06-2004
		AU 2003300595 A1	09-07-2004
		AU 2003300596 A1	09-07-2004
		AU 2003300597 A1	09-07-2004
		AU 2003300598 A1	09-07-2004
		AU 2003300599 A1	09-07-2004
		AU 2003300601 A1	09-07-2004
		AU 2003300602 A1	09-07-2004
		AU 2003301500 A1	09-07-2004
		BR 0305916 A	31-08-2004
		CN 1513886 A	21-07-2004
		EP 1428844 A2	16-06-2004
		WO 2004055077 A2	01-07-2004
		WO 2004055073 A2	01-07-2004
		WO 2004055078 A1	01-07-2004
		WO 2004055079 A2	01-07-2004
		WO 2004055074 A2	01-07-2004
		WO 2004055080 A2	01-07-2004
		WO 2004055081 A2	01-07-2004
		WO 2004055082 A2	01-07-2004
		JP 2004190034 A	08-07-2004
		US 2004156812 A1	12-08-2004
		AU 2003300583 A1	09-07-2004
		WO 2004055076 A2	01-07-2004
WO 9735541 A	02-10-1997	FR 2746640 A1	03-10-1997
		AT 217781 T	15-06-2002
		CA 2250097 A1	02-10-1997
		DE 69712751 D1	27-06-2002
		DE 69712751 T2	21-11-2002
		EP 0895467 A1	10-02-1999
		ES 2180025 T3	01-02-2003
		WO 9735541 A1	02-10-1997
		JP 3648530 B2	18-05-2005
		JP 11507065 T	22-06-1999
		US 6403106 B1	11-06-2002

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2005/050174

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 A61K7/48 A61K7/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
A	EP 0 749 747 A (OREAL) 27 décembre 1996 (1996-12-27) exemple 13	1-59
A	US 5 262 087 A (TACHIBANA KIYOMI ET AL) 16 novembre 1993 (1993-11-16) revendications; exemple 3	1-59
X	US 5 219 560 A (SHIMIZU TORU ET AL) 15 juin 1993 (1993-06-15) exemples 23,24	57
X	EP 1 038 519 A (OREAL) 27 septembre 2000 (2000-09-27) alinéas '0012! - '0015!, '0020! - '0046!, '0068! ----- -/--	1-59

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 septembre 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/09/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Krattinger, B

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem... Internationale No

PCT/FR2005/050174

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
A	EP 0 963 751 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 15 décembre 1999 (1999-12-15) exemple 6	57
P,X	WO 2004/055077 A (ARNAUD PASCAL ; LION BERTRAND (FR); OREAL (FR)) 1 juillet 2004 (2004-07-01) exemples 7-12	1-54
P,X	EP 1 428 844 A (OREAL) 16 juin 2004 (2004-06-16) exemple 13	57
A	WO 97/35541 A (LION BERTRAND ; MONDET JEAN (FR); OREAL (FR); SEBAG HENRI (FR); MOUGIN) 2 octobre 1997 (1997-10-02) revendications 1-22,31,32	1-59

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Office de Internationale No

PCT/FR2005/050174

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0749747	A	27-12-1996	FR 2735689 A1	27-12-1996
			AT 174502 T	15-01-1999
			CA 2197496 A1	09-01-1997
			DE 69601147 D1	28-01-1999
			DE 69601147 T2	02-06-1999
			EP 0749747 A1	27-12-1996
			ES 2128149 T3	01-05-1999
			WO 9700663 A1	09-01-1997
			JP 2000044426 A	15-02-2000
			JP 3225967 B2	05-11-2001
			JP 10501005 T	27-01-1998
			US 5851517 A	22-12-1998
US 5262087	A	16-11-1993	JP 2840900 B2	24-12-1998
			JP 5124931 A	21-05-1993
US 5219560	A	15-06-1993	JP 2247110 A	02-10-1990
			JP 2741237 B2	15-04-1998
			JP 2250812 A	08-10-1990
			JP 2844076 B2	06-01-1999
			JP 2132141 A	21-05-1990
			JP 2700816 B2	21-01-1998
			JP 2258709 A	19-10-1990
			JP 2844077 B2	06-01-1999
			JP 2279617 A	15-11-1990
			JP 2835617 B2	14-12-1998
			DE 69014358 D1	12-01-1995
			DE 69014358 T2	14-06-1995
			EP 0388582 A2	26-09-1990
			US 5061481 A	29-10-1991
			JP 2934774 B2	16-08-1999
			JP 3008432 A	16-01-1991
EP 1038519	A	27-09-2000	FR 2791257 A1	29-09-2000
			BR 0000714 A	02-05-2001
			EP 1038519 A1	27-09-2000
			JP 2000297027 A	24-10-2000
			US 2002131948 A1	19-09-2002
EP 0963751	A	15-12-1999	CA 2273547 A1	12-12-1999
			DE 69919780 D1	07-10-2004
			EP 0963751 A2	15-12-1999
			JP 2000063225 A	29-02-2000
			US 6280748 B1	28-08-2001
WO 2004055077	A	01-07-2004	FR 2848558 A1	18-06-2004
			FR 2848559 A1	18-06-2004
			FR 2848560 A1	18-06-2004
			AU 2003300583 A1	09-07-2004
			AU 2003300595 A1	09-07-2004
			AU 2003300596 A1	09-07-2004
			AU 2003300597 A1	09-07-2004
			AU 2003300598 A1	09-07-2004
			AU 2003300599 A1	09-07-2004
			AU 2003300601 A1	09-07-2004
			AU 2003300602 A1	09-07-2004
			AU 2003301500 A1	09-07-2004
			BR 0305916 A	31-08-2004

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050174

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2004055077 A		CN 1513886 A	21-07-2004
		EP 1428844 A2	16-06-2004
		WO 2004055076 A2	01-07-2004
		WO 2004055077 A2	01-07-2004
		WO 2004055073 A2	01-07-2004
		WO 2004055078 A1	01-07-2004
		WO 2004055079 A2	01-07-2004
		WO 2004055074 A2	01-07-2004
		WO 2004055080 A2	01-07-2004
		WO 2004055081 A2	01-07-2004
		WO 2004055082 A2	01-07-2004
		JP 2004190034 A	08-07-2004
		US 2004156812 A1	12-08-2004
		EP 1428843 A1	16-06-2004
		JP 2004190035 A	08-07-2004
		US 2004146473 A1	29-07-2004
EP 1428844 A	16-06-2004	FR 2848559 A1	18-06-2004
		FR 2848558 A1	18-06-2004
		AU 2003300595 A1	09-07-2004
		AU 2003300596 A1	09-07-2004
		AU 2003300597 A1	09-07-2004
		AU 2003300598 A1	09-07-2004
		AU 2003300599 A1	09-07-2004
		AU 2003300601 A1	09-07-2004
		AU 2003300602 A1	09-07-2004
		AU 2003301500 A1	09-07-2004
		BR 0305916 A	31-08-2004
		CN 1513886 A	21-07-2004
		EP 1428844 A2	16-06-2004
		WO 2004055077 A2	01-07-2004
		WO 2004055073 A2	01-07-2004
		WO 2004055078 A1	01-07-2004
		WO 2004055079 A2	01-07-2004
		WO 2004055074 A2	01-07-2004
		WO 2004055080 A2	01-07-2004
		WO 2004055081 A2	01-07-2004
		WO 2004055082 A2	01-07-2004
		JP 2004190034 A	08-07-2004
		US 2004156812 A1	12-08-2004
		AU 2003300583 A1	09-07-2004
		WO 2004055076 A2	01-07-2004
WO 9735541 A	02-10-1997	FR 2746640 A1	03-10-1997
		AT 217781 T	15-06-2002
		CA 2250097 A1	02-10-1997
		DE 69712751 D1	27-06-2002
		DE 69712751 T2	21-11-2002
		EP 0895467 A1	10-02-1999
		ES 2180025 T3	01-02-2003
		WO 9735541 A1	02-10-1997
		JP 3648530 B2	18-05-2005
		JP 11507065 T	22-06-1999
		US 6403106 B1	11-06-2002